



# Etude du mécanisme d'action d'une famille de copolymères inhibiteurs cinétiques susceptibles de modifier la cristallisation des hydrates de méthane

Béatrice Cingotti

## ► To cite this version:

Béatrice Cingotti. Etude du mécanisme d'action d'une famille de copolymères inhibiteurs cinétiques susceptibles de modifier la cristallisation des hydrates de méthane. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne; INP Grenoble, 1999. Français. <NNT : 1999INPG4212>. <tel-01351384>

**HAL Id: tel-01351384**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01351384>**

Submitted on 3 Aug 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE  
DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

# THÈSE

*PRÉSENTÉE*  
*POUR L'OBTENTION DU GRADE DE*  
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

*Spécialité : Génie des procédés*  
*DÉLIVRÉ EN ASSOCIATION AVEC*  
*L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE*

*PAR*

**Béatrice CINGOTTI**

*Ingénieur ENSIC*

*Sujet de la thèse :*

**ÉTUDE DU MÉCANISME D'ACTION  
D'UNE FAMILLE DE COPOLYMÈRES INHIBITEURS CINÉTIQUES  
SUSCEPTIBLES DE MODIFIER LA CRISTALLISATION  
DES HYDRATES DE MÉTHANE**

*Soutenue le 2 décembre 1999 devant le jury composé de :*

*MM. J.C. CHARPENTIER*  
*D. CLAUSSE*  
*M. CURNIL*  
*P.Ch. GRAVELLE*  
*J.M. HERRI*  
*P. NORTIER*  
*J.L. PEYTAVY*  
*A. SINQUIN*  
*S. VEESLER*

*Président*  
*Rapporteur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Rapporteur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Examineur*



# THÈSE

*PRÉSENTÉE*  
*POUR L'OBTENTION DU GRADE DE*  
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

*Spécialité : Génie des procédés*  
*DÉLIVRÉ EN ASSOCIATION AVEC*  
*L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE*

*PAR*

**Béatrice CINGOTTI**

*Ingénieur ENSIC*

*Sujet de la thèse :*

**ÉTUDE DU MÉCANISME D'ACTION  
D'UNE FAMILLE DE COPOLYMÈRES INHIBITEURS CINÉTIQUES  
SUSCEPTIBLES DE MODIFIER LA CRISTALLISATION  
DES HYDRATES DE MÉTHANE**

*Soutenue le 2 décembre 1999 devant le jury composé de :*

**MM. J.C. CHARPENTIER**  
**D. CLAUSSE**  
**M. CURNIL**  
**P.Ch. GRAVELLE**  
**J.M. HERRI**  
**P. NORTIER**  
**J.L. PEYTAVY**  
**A. SINQUIN**  
**S. VEESLER**

*Président*  
*Rapporteur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Rapporteur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Examineur*





# REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier Monsieur Yves Boscher, directeur de la Division Chimie et Physicochimie Appliquées à l'Institut Français du Pétrole pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de la division Chimie et Physicochimie Appliquées.

Je remercie également Monsieur Thierry Palermo, chef du Département Milieux Dispersés et Colloïdaux pour m'avoir accueillie dans son équipe.

Je remercie aussi Monsieur Michel Cournil, Professeur au laboratoire Systèmes et Processus Industriels et Naturels à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne pour avoir encadré ce travail de recherche. Par ses compétences, il a su faire avancer cette étude sur le plan fondamental.

Que Madame Danièle Clausse et Monsieur Patrice Nortier acceptent mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude en acceptant la tâche de rapporteurs.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Jean Claude Charpentier, Directeur de CPE Lyon, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Pierre Charles Gravelle pour avoir suivi au long de ces trois années ce travail de recherche. Ses compétences et son enthousiasme pour cette étude resteront pour moi un exemple tout au long de mon devenir scientifique et professionnel.

Je remercie également Monsieur Jean Louis Peytavy, ingénieur de recherche à Elf Exploration Production de sa participation à ce jury.

Je tiens également à remercier Monsieur Stéphane Veesler, Chargé de Recherche CNRS au Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline de l'Université d'Aix-Marseille, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Tous mes remerciements vont également à Monsieur Jean-Michel Herri, maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne pour l'intérêt constant qu'il a manifesté envers cette étude, pour les conseils avisés qu'il a su me prodiguer, tant sur le plan expérimental que fondamental et pour sa participation à ce jury.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à Mademoiselle Anne Siquin pour avoir suivi au jour le jour ce travail de thèse. Par ses compétences, mais aussi par sa disponibilité et sa bonne humeur, elle a su créer une ambiance de travail certes fructueuse, mais surtout extrêmement agréable. Par son investissement personnel, elle a largement contribué à rendre ce manuscrit digeste, ce qui n'était pas tâche facile !

Tous mes remerciements vont également à Madame Marie Velly pour sa disponibilité, sa gentillesse et son aide précieuse tout au long de ces trois années.

Je remercie également Nathalie Godin, Anne Morisset, Eric Robert, Emmanuelle Richard, Serge Gauthier pour leur participation à l'analyse des polymères. Merci aussi à Yves Briolant et Didier Frot du Département Milieux Dispersés et Colloïdaux, Véronique Lachet, Philippe Vacchiano et Gérard Moracchini du Département Thermodynamique pour avoir apporté leurs compétences à cette étude.



the 1990s, the number of people in the UK with a long-term condition has increased by 50% (Department of Health 1999).

There is a growing emphasis on the need for people with long-term conditions to be able to manage their condition and to take responsibility for their own health. This has led to the development of self-management programmes for people with long-term conditions (Department of Health 1999).

Self-management programmes are designed to help people with long-term conditions to understand their condition, to learn how to manage their condition, and to take responsibility for their own health. They are usually delivered by a health professional, such as a nurse or a doctor, and may involve a variety of activities, such as education, counselling, and support.

Self-management programmes have been shown to be effective in helping people with long-term conditions to manage their condition and to take responsibility for their own health. They have been shown to improve people's knowledge, skills, and confidence, and to reduce their hospital admissions and health care costs.

However, self-management programmes are not always successful. Some people may not be able to manage their condition, or they may not be motivated to take responsibility for their own health. This is often due to a lack of understanding of the condition, or a lack of support and encouragement.

Therefore, it is important to develop self-management programmes that are tailored to the needs of individual people. This may involve providing additional support and encouragement, or using different methods of delivery.

One of the most common methods of delivering self-management programmes is through group sessions. However, group sessions may not be suitable for everyone. Some people may prefer individual sessions, or they may prefer to learn through a written manual.

Therefore, it is important to offer a variety of options for delivering self-management programmes. This will ensure that everyone has the opportunity to learn how to manage their condition and to take responsibility for their own health.

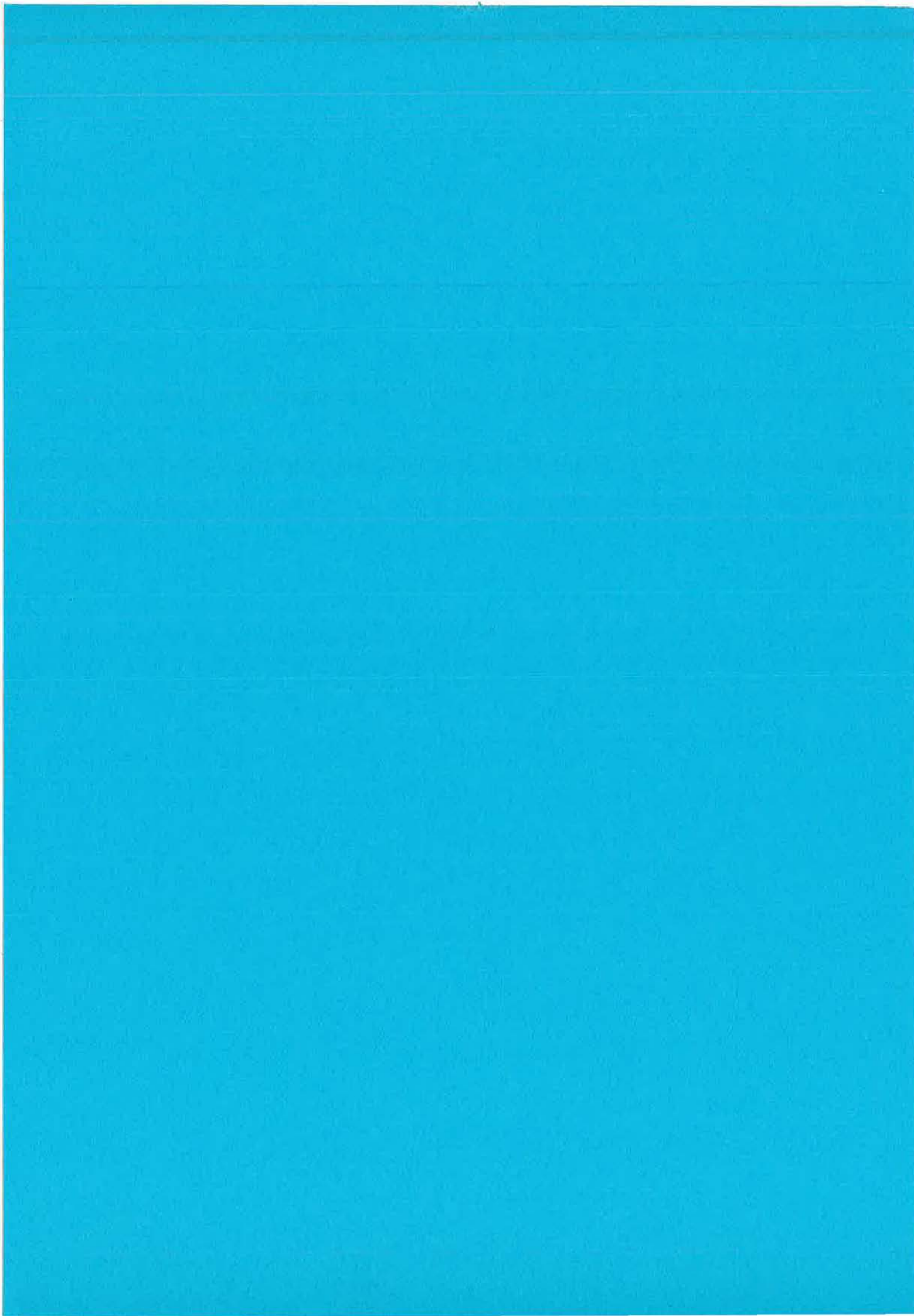
Self-management programmes are an important part of the management of long-term conditions. They can help people to understand their condition, to learn how to manage their condition, and to take responsibility for their own health. They can also improve people's knowledge, skills, and confidence, and reduce their hospital admissions and health care costs.

However, self-management programmes are not always successful. Some people may not be able to manage their condition, or they may not be motivated to take responsibility for their own health. This is often due to a lack of understanding of the condition, or a lack of support and encouragement.

Therefore, it is important to develop self-management programmes that are tailored to the needs of individual people. This may involve providing additional support and encouragement, or using different methods of delivery.

One of the most common methods of delivering self-management programmes is through group sessions. However, group sessions may not be suitable for everyone. Some people may prefer individual sessions, or they may prefer to learn through a written manual.

Therefore, it is important to offer a variety of options for delivering self-management programmes. This will ensure that everyone has the opportunity to learn how to manage their condition and to take responsibility for their own health.



# INTRODUCTION GENERALE

Lors de la production et du transport polyphasiques d'effluents pétroliers dans des conduites, il y a coexistence d'eau, de gaz et éventuellement d'hydrocarbure liquide. Des conditions de forte pression et de basse température, par exemple en offshore, peuvent provoquer la formation d'hydrates de gaz. Les hydrates sont des composés solides constitués de molécules de gaz piégées dans des cages cristallines de molécules d'eau. Après formation, la cinétique de croissance et d'agglomération étant très rapide, on assiste généralement à un bouchage de la conduite. Ces bouchons entraînent un arrêt de la production et donc des pertes financières importantes. Pour remédier à cet inconvénient, les pétroliers utilisent actuellement des méthodes de chauffage ou d'isolation des pipes pour ne pas entrer dans la zone de formation des hydrates mais ces techniques sont onéreuses. Une autre solution consiste en l'emploi d'inhibiteurs thermodynamiques, tels que le méthanol qui permettent d'abaisser la température de formation de l'hydrate. Néanmoins, ces derniers pour être efficaces doivent être utilisés en grandes quantités, entraînant deux inconvénients majeurs : premièrement des coûts de production élevés et deuxièmement d'importants problèmes de pollution.

Depuis quelques années, la recherche s'est donc orientée vers de nouveaux procédés basés sur l'ajout d'additifs à faible teneur. Le premier procédé, développé à l'Institut Français du Pétrole, utilise des tensioactifs polymères organosolubles qui permettent le transport d'hydrates sous forme de suspension. Le second procédé fait appel à des additifs hydrosolubles, dits inhibiteurs cinétiques. Ceux-ci modifient la cristallisation des hydrates en limitant tout ou partie des processus élémentaires de cristallisation.

Au cours de ces dernières années, une étude portant sur la cinétique de formation et de croissance des hydrates de méthane a été entreprise à l'IFP. Cette démarche, réalisée dans le cadre d'une thèse, a permis de valider un outil d'analyse granulométrique in situ des cristaux d'hydrates en réacteur semi-fermé et de proposer une modélisation des processus élémentaires de la cristallisation, des phénomènes de transfert de masse et des régimes hydrodynamiques. Ce modèle a permis d'évaluer en fonction des résultats granulométriques et de la consommation de gaz, des effets de force motrice (pression et température) et d'agitation du milieu.

Le but de ce travail est maintenant de mettre à profit ce dispositif expérimental pour tenter de comprendre les mécanismes d'action des additifs cinétiques sur la formation et la croissance des hydrates de méthane.

Suite à des tests de présélection, une famille de copolymères Acrylamide/Acrylamido2-méthylpropane sulfonate de sodium (AA/AMPS) a été choisie comme additif cinétique pour cette étude. En effet, des tests de présélection sur l'hydrate de THF ont permis de mettre en évidence l'action inhibitrice de ces produits sur la formation et la croissance de ces cristaux.

Nous présenterons tout d'abord les données de la littérature relatives au système physicochimique eau, méthane, hydrate de méthane. Puis nous donnerons les fondements théoriques de la cristallisation en décrivant les différents processus élémentaires et en accordant une attention particulière au mode d'action des inhibiteurs de cristallisation. Enfin, dans une dernière partie, nous décrirons la théorie de la turbidimétrie.

Les résultats se divisent en trois parties distinctes.

Tout d'abord, nous présentons les travaux de caractérisation de la famille de copolymères AA/AMPS, avec l'étude de leur composition et la détermination de leurs masses moléculaires moyennes en poids et en nombre, ainsi que leur polydispersité.

Dans un deuxième temps, nous étudions le système eau pure/méthane gazeux/hydrate de méthane dans le réacteur turbidimétrique. Nous décrivons tout d'abord le dispositif expérimental d'étude de la formation des hydrates de méthane. Puis nous étudions le transfert de masse lors de la solubilisation du méthane gazeux dans l'eau et la germination primaire hétérogène. Enfin, à l'aide d'un nouveau protocole, nous présentons l'influence des paramètres opératoires qui ont permis de dégager des tendances de comportement sur les différents résultats à exploiter au niveau macroscopique et au niveau microscopique.

Dans une troisième partie, nous présentons successivement les mesures de la constante de transfert  $k_L a$  en présence d'additifs puis l'effet de différents copolymères AA/AMPS sur l'hydrate de méthane en fonction du taux d'AMPS dans le copolymère, de la masse moléculaire moyenne et de la concentration en copolymère. Dans chaque partie, nous observons les effets de ces différents additifs premièrement sur les paramètres macroscopiques puis sur les évolutions microscopiques.

Enfin, dans un chapitre consacré à la modélisation, nous proposons un modèle cinétique prenant en compte le transfert gaz/liquide et les différents processus élémentaires de la cristallisation. Ce modèle confronté aux résultats expérimentaux va nous permettre de mieux comprendre l'action des additifs sur les différents mécanismes de la formation de l'hydrate de méthane.

Dans une dernière partie, nous présentons les performances relatives à une formulation à base de copolymère AA/AMPS. Cette formulation a été étudiée dans deux réacteurs distincts : un réacteur dit cinétique qui se rapproche des conditions de formation industrielles des hydrates et le réacteur turbidimétrique.

# TABLE DES MATIERES

<b>1. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>2</b>
1.1. PRÉSENTATION DU SYSTÈME PHYSICOCHIMIQUE MÉTHANE / EAU / HYDRATE.....	3
1.1.1. <i>L'eau</i> .....	3
1.1.2. <i>Le gaz</i> .....	6
1.1.3. <i>Les hydrates</i> .....	9
1.1.4. <i>Thermodynamique du système</i> .....	13
1.1.5. <i>Conclusion</i> .....	14
1.2. LA CRISTALLISATION.....	16
1.2.1. <i>Définitions et concepts</i> .....	16
1.2.2. <i>Les différents processus élémentaires</i> .....	17
1.2.3. <i>Cristallisation en présence d'additifs</i> .....	26
1.2.4. <i>Conclusion</i> .....	31
1.3. LA CINÉTIQUE DE FORMATION DES HYDRATES.....	32
1.3.1. <i>Le temps d'induction dans la germination - Influence de divers paramètres</i> .....	32
1.3.2. <i>Les différents modèles cinétiques de la littérature</i> .....	34
1.3.3. <i>Conclusion</i> .....	42
1.4. LA TURBIDIMÉTRIE.....	43
1.4.1. <i>Théorie de Mie</i> .....	43
1.4.2. <i>Obtention de la granulométrie à partir du spectre de turbidité</i> .....	46
1.4.3. <i>Conclusion</i> .....	47
<b>2. CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES COPOLYMÈRES AA - AMPS 49</b>	
2.1. DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION DES COPOLYMÈRES.....	51
2.2. MESURE DE L'INCRÉMENT D'INDICE DE RÉFRACTION DES SOLUTIONS.....	51
2.2.1. <i>Préparation des échantillons et appareillage</i> .....	51
2.2.2. <i>Résultats</i> .....	52
2.3. DÉTERMINATION DES MASSES MOLÉCULAIRES MOYENNES.....	56
2.3.1. <i>Diffusion de la lumière aux petits angles (LALLS)</i> .....	56
2.3.2. <i>Couplage SEC – MALLS</i> .....	57
2.4. <i>Mesure de l'indice de réfraction des solutions</i> .....	61
2.5. <i>Conclusion</i> .....	62
<b>3. CRISTALLISATION DE L'HYDRATE DE MÉTHANE À PARTIR D'EAU PURE ET DE MÉTHANE GAZEUX.....</b>	<b>64</b>
3.1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL D'ÉTUDE DE LA FORMATION DES HYDRATES DE MÉTHANE.....	65
3.1.1. <i>Le réacteur</i> .....	66
3.1.2. <i>Dispositif d'analyse turbidimétrique</i> .....	66
3.1.3. <i>Protocole opératoire en réacteur</i> .....	67
3.2. MESURE DU COEFFICIENT GLOBAL DE TRANSFERT GAZ-LIQUIDE $K_L a$ .....	73
3.2.1. <i>Principe</i> .....	74
3.2.2. <i>Détermination expérimentale</i> .....	75
3.2.3. <i>Résultats</i> .....	76
3.3. ÉTUDE DE LA CRISTALLISATION DE L'HYDRATE DE MÉTHANE EN PREMIÈRE FORMATION ...	78
3.3.1. <i>Mesures de temps d'induction</i> .....	78



3.3.2.	<i>Vitesses de consommation du gaz</i> .....	79
3.3.3.	<i>Conclusion</i> .....	80
3.4.	PROTOCOLE OPTIMISÉ - INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES.....	80
3.4.1.	<i>Temps de latence</i> .....	80
3.4.2.	<i>Granulométrie des particules d'hydrate</i> .....	83
<b>4.</b>	<b>PERFORMANCES DES ADDITIFS</b> .....	<b>90</b>
4.1.	DÉTERMINATION DU COEFFICIENT GLOBAL DE TRANSFERT DE MATIÈRE K <sub>LA</sub> LORS DE LA SOLUBILISATION DU MÉTHANE GAZEUX DANS LA SOLUTION D'ADDITIF.....	91
4.1.1.	<i>Conclusion</i> .....	92
4.2.	INFLUENCE DU TAUX EN AMPS .....	92
4.2.1.	<i>Etude pour des taux en AMPS de 25 à 80% à différentes pressions et à 400 rpm</i> ....	92
4.2.2.	<i>Etude pour des taux en AMPS de 40 et 50% à différentes pressions et à 500 rpm</i> ....	98
4.3.	INFLUENCE DE LA MASSE MOLÉCULAIRE MOYENNE .....	101
4.3.1.	<i>Temps de latence et vitesse de consommation du gaz</i> .....	102
4.3.2.	<i>Granulométrie</i> .....	103
4.3.3.	<i>Conclusion</i> .....	105
4.4.	INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS D'ADDITIFS .....	105
4.4.1.	<i>Temps de latence et vitesse de consommation du gaz</i> .....	106
4.4.2.	<i>Granulométrie</i> .....	107
4.4.3.	<i>Conclusion</i> .....	110
4.5.	CONCLUSION GLOBALE.....	111
<b>5.</b>	<b>MODELISATION</b> .....	<b>113</b>
5.1.	MODÉLISATION DES PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES DE CRISTALLISATION.....	114
5.1.1.	<i>Germination primaire à deux couches</i> .....	114
5.1.2.	<i>Croissance</i> .....	118
5.1.3.	<i>Agglomération</i> .....	121
5.1.4.	<i>Germination secondaire</i> .....	121
5.1.5.	<i>Fragmentation</i> .....	121
5.2.	RÉSOLUTION DU BILAN DE POPULATION .....	122
5.3.	<i>Comportements asymptotiques et initiaux du modèle</i> .....	124
5.3.1.	<i>Germination primaire et croissance (modèle simplifié)</i> .....	124
5.3.2.	<i>Modèle complet</i> .....	125
5.3.3.	<i>Conclusion</i> .....	128
5.4.	INTERPRÉTATION DES PERFORMANCES DES ADDITIFS .....	128
5.4.1.	<i>Germination primaire et croissance</i> .....	128
5.4.2.	<i>Application du modèle asymptotique</i> .....	134
<b>6.</b>	<b>UNE FORMULATION A BASE DE COPOLYMÈRE AA/AMPS</b> .....	<b>142</b>
6.1.	COPOLYMÈRES AA/AMPS EN RÉACTEUR CINÉTIQUE .....	143
6.1.1.	<i>Milieu eau pure</i> .....	144
6.1.2.	<i>Milieu eau-condensat</i> .....	144
6.2.	FORMULATION À PARTIR DE COPOLYMÈRES AA/AMPS .....	145
6.2.1.	<i>Validation de la formulation en réacteur cinétique</i> .....	146
6.2.2.	<i>Test de la formulation sur l'hydrate de méthane en réacteur turbidimétrique</i> .....	148
6.3.	CONCLUSION.....	154

the 1990s, the number of people with a mental health problem has increased by 50% (Mental Health Foundation 1999).

There is a growing awareness of the need to address the needs of people with mental health problems, and a number of initiatives have been developed to improve the lives of people with mental health problems. The Mental Health Act 1983 was amended in 1996 to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated. The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated. The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated.

The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated. The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated. The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated.

The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated. The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated. The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated.

The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated. The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated. The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated.

The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated. The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated. The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated.

The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated. The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated. The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated.

The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated. The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated. The Mental Health Act 1996 was introduced to give people with mental health problems more rights and to improve the way in which they are treated.

the 1990s, the number of people in the UK who are employed in the public sector has increased by 1.5 million, from 2.5 million in 1980 to 4 million in 1995. The public sector has also become an important employer of women, with 5.5 million women employed in the public sector in 1995, compared with 4.5 million in 1980. The public sector has also become an important employer of people with disabilities, with 1.5 million people with disabilities employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980.

The public sector has also become an important employer of people from ethnic minorities, with 1.5 million people from ethnic minorities employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980. The public sector has also become an important employer of people from the lower social classes, with 1.5 million people from the lower social classes employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980.

The public sector has also become an important employer of people with low qualifications, with 1.5 million people with low qualifications employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980. The public sector has also become an important employer of people with low skills, with 1.5 million people with low skills employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980.

The public sector has also become an important employer of people with low income, with 1.5 million people with low income employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980. The public sector has also become an important employer of people with low housing, with 1.5 million people with low housing employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980.

The public sector has also become an important employer of people with low health, with 1.5 million people with low health employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980. The public sector has also become an important employer of people with low education, with 1.5 million people with low education employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980.

The public sector has also become an important employer of people with low employment, with 1.5 million people with low employment employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980. The public sector has also become an important employer of people with low income, with 1.5 million people with low income employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980.

The public sector has also become an important employer of people with low housing, with 1.5 million people with low housing employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980. The public sector has also become an important employer of people with low health, with 1.5 million people with low health employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980.

The public sector has also become an important employer of people with low education, with 1.5 million people with low education employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980. The public sector has also become an important employer of people with low employment, with 1.5 million people with low employment employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980.

The public sector has also become an important employer of people with low income, with 1.5 million people with low income employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980. The public sector has also become an important employer of people with low housing, with 1.5 million people with low housing employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980.

The public sector has also become an important employer of people with low health, with 1.5 million people with low health employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980. The public sector has also become an important employer of people with low education, with 1.5 million people with low education employed in the public sector in 1995, compared with 1 million in 1980.

<b>1. BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>2</b>
1.1. PRÉSENTATION DU SYSTÈME PHYSICOCHIMIQUE MÉTHANE / EAU / HYDRATE.....	3
1.1.1. <i>L'eau</i> .....	3
1.1.2. <i>Le gaz</i> .....	6
1.1.3. <i>Les hydrates</i> .....	9
1.1.4. <i>Thermodynamique du système</i> .....	13
1.1.5. <i>Conclusion</i> .....	14
1.2. LA CRISTALLISATION .....	16
1.2.1. <i>Définitions et concepts</i> .....	16
1.2.2. <i>Les différents processus élémentaires</i> .....	17
1.2.3. <i>Cristallisation en présence d'additifs</i> .....	26
1.2.4. <i>Conclusion</i> .....	31
1.3. LA CINÉTIQUE DE FORMATION DES HYDRATES .....	32
1.3.1. <i>Le temps d'induction dans la germination - Influence de divers paramètres</i> .....	32
1.3.2. <i>Les différents modèles cinétiques de la littérature</i> .....	34
1.3.3. <i>Conclusion</i> .....	42
1.4. LA TURBIDIMÉTRIE.....	43
1.4.1. <i>Théorie de Mie</i> .....	43
1.4.2. <i>Obtention de la granulométrie à partir du spectre de turbidité</i> .....	46
1.4.3. <i>Conclusion</i> .....	47



# 1. BIBLIOGRAPHIE

Ce chapitre est divisé en quatre parties principales décrivant successivement le système physicochimique de notre étude, la cristallisation, la cinétique de formation de l'hydrate de méthane et enfin la turbidimétrie.

La première partie est consacrée à la description du système physicochimique eau/méthane gazeux/hydrate de méthane. Nous étudierons successivement l'eau sous forme liquide et sous forme de glace, le méthane gazeux et les différentes structures d'hydrate de gaz qui peuvent exister.

La seconde partie est relative à la cristallisation et aux processus élémentaires qu'elle met en jeu : germination, croissance, fragmentation... Nous nous intéresserons plus particulièrement à la cristallisation en présence d'additif qui fait l'objet de notre étude.

La troisième partie présente les travaux des différentes équipes qui ont étudié la cinétique de formation de l'hydrate de méthane.

La dernière partie décrit la méthode de détermination de la distribution en nombre des tailles de particules d'une suspension d'hydrates pour cette étude. Cette méthode permet, à partir de données de turbidité, en utilisant des techniques d'inversion de matrices de calculer une distribution en nombre des tailles de particules.



## 1.1. Présentation du système physicochimique méthane / eau / hydrate

La première découverte en laboratoire des cristaux d'hydrates résultant de l'insertion de molécules de gaz dans un réseau de molécules d'eau date de 1810. Les hydrates restent une curiosité de laboratoire jusque dans les années 1930, où l'attention est dirigée vers les nuisances industrielles qu'occasionnent ces hydrates. En effet, lors du transport d'effluents pétroliers polyphasiques dans des conduites, les conditions de pression et de température peuvent provoquer la formation de bouchons d'hydrates de gaz. Ces composés solides sont constitués de molécules de gaz piégées dans des cages cristallines de molécules d'eau et peuvent bloquer l'écoulement des effluents dans les pipes. Actuellement, les techniques utilisées par les pétroliers pour remédier à ces problèmes en production polyphasique (inhibiteurs thermodynamiques, isolation des conduites) sont très onéreuses et l'emploi d'inhibiteurs thermodynamiques comme le méthanol pose des problèmes de pollution. De nouveaux procédés sont développés qui utilisent des additifs à faible teneur : les additifs dispersants et les inhibiteurs cinétiques.

Comprendre la formation des hydrates implique de connaître la structure de l'eau, les forces qui interviennent dans la cohésion des molécules d'eau, ainsi que les interactions entre celles-ci et des corps non polaires, comme le méthane. L'insertion de ces différentes molécules induit l'apparition de différentes structures d'hydrates.

Les hydrates sont caractérisés thermodynamiquement par leurs courbes d'équilibre. Il existe diverses approches thermodynamiques pour modéliser l'équilibre des phases en présence.

### 1.1.1. L'eau

#### 1.1.1.1. L'eau liquide

Les 8 électrons de la molécule d'eau forment quatre orbitales hybrides, dont deux non liantes qui sont responsables de la valeur élevée du dipôle induit de la molécule, comme l'illustre la figure 1-1 :

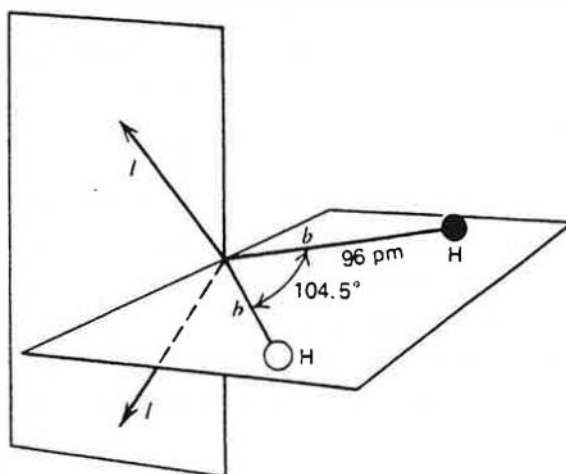


Figure 1-1

*Structure de la molécule d'eau. b : orbitales hybrides à paires liantes ; l : orbitales hybrides à électrons célibataires*



La structure de l'eau liquide n'est pas parfaitement connue. Il existe cependant diverses théories qui peuvent expliquer ses propriétés physiques particulières. Les modèles relatifs à la structure de l'eau peuvent être fondés sur la théorie du continuum ou celle du mélange. Dans le premier cas, l'eau est homogène et les énergies moyennes de liaison varient avec la température et la pression, à cause de différences dans les distances et les distorsions d'angles, tout en préservant la coordination tétraédrique. Dans le second cas, l'eau liquide est un mélange de molécules d'eau liées par liaison hydrogène sous forme de clusters et de molécules d'eau libres.

L'eau présente un maximum de densité à 3,98°C ; par ailleurs, différentes propriétés - viscosité, compressibilité -, ne sont pas des fonctions continues de la température. Il existe également divers modèles mécaniques statistiques de l'eau (Haymet (1994)) dont les plus récents prennent en compte la polarisabilité (Dang (1992)).

### 1.1.1.2. La glace

Il existe plusieurs modifications structurales complexes de la glace. La glace hexagonale ordinaire (glace I) est une des 13 formes distinctes, la seule stable sous une atmosphère. Sa structure est bien déterminée : la distance O-H est de 101 pm et l'angle H-O-H vaut 104,5°. Chaque molécule d'eau est associée avec ses quatre plus proches voisins par des liaisons hydrogène. Dans la glace I, chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre formé par quatre autres atomes d'oxygène à une distance de 276 pm. Cet arrangement tétraédrique est décrit par la figure 1-2 :

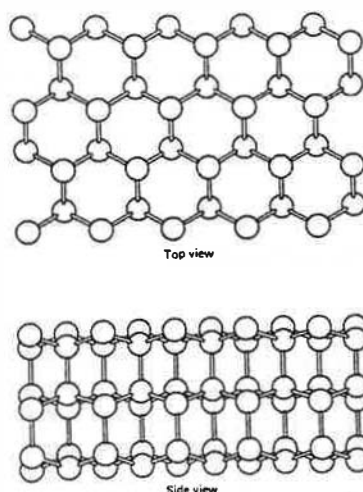


Figure 1-2

#### *Arrangement d'atomes d'oxygène dans la glace I*

Les différentes structures ont été explorées par rayons X, diffraction de neutrons, spectroscopie Raman et Infra-Rouge ainsi que par mesures diélectriques. Toutes les formes de glace existent par liaison hydrogène, la force de celle-ci décroissant au fur et à mesure que la densité augmente. Contrairement à la glace I et Ic, les tétraèdres sont distordus dans les autres structures plus denses. Ainsi, le nombre total de voisins coordonnés, liés ou non, peut aller jusqu'à 6 ou 8.

### 1.1.1.3. La liaison hydrogène

Elle est responsable de la particularité des propriétés de la glace et de l'eau. C'est Pauling qui a suggéré le caractère électrostatique de la liaison hydrogène. Mais ce modèle est insuffisant

car il ne tient pas compte de la contribution au moment dipolaire de l'eau des électrons sur les orbitales asymétriques  $sp^3$  de l'atome d'oxygène.

C'est Cannon qui a déterminé les trois critères pour la formation d'une liaison hydrogène X - H - Y :

1. La liaison X - H doit être de caractère partiellement ionique. L'atome X doit donc avoir une forte électronégativité conduisant à  $X^-\dots H^+$ , où l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène n'est pas complètement utilisée dans la formation de la liaison covalente X-H.
2. L'atome Y doit avoir un doublet libre sur une orbitale asymétrique.
3. Pour une interaction maximale, la liaison X-H et l'axe de l'orbitale du doublet libre doivent être colinéaires.

La liaison hydrogène résulte des contributions des forces suivantes :

- électrostatiques,
- énergie de délocalisation (transfert de charge),
- dispersion,
- répulsion.

Elle a été étudiée en détail par Franks et Wen (1956) et Rahman et Stillinger (1973). Elle est responsable de la formation de clusters qui apparaissent et disparaissent. Leur durée de vie est de  $10^{-10}$  à  $10^{-11}$  s, ce qui est faible par rapport au temps de relaxation diélectrique de l'eau, mais assez long ( $10^2$  à  $10^3$  fois une période de vibration moléculaire) pour exister. Ces systèmes de molécules à degrés de liberté réduits sont décrits par la mécanique statistique non linéaire et la mécanique moléculaire. Vegiri et Farantos (1993) ont étudié les oligomères  $(H_2O)_n$  avec n égal à 3,4,5,6,8. Les clusters les plus stables seraient les tétramères et les octamères.

L'énergie de la liaison hydrogène est intermédiaire entre celle des liaisons de Van der Waals (0,3 kcal/mol) et covalente (100 kcal/mol).

#### 1.1.1.4.L'interaction hydrophobe

Le comportement particulier présenté par des solutions aqueuses de molécules simples apolaires fait l'objet de nombreuses études depuis 30 ans (Nemethy et Scheraga (1962), Franks (1975)). Les molécules apolaires présentent une faible solubilité liée à des effets entropiques. En effet, l'hydratation de ces molécules est liée à un effet entropique négatif induisant une structuration de l'eau avoisinante. Cette structuration de l'eau par un composé hydrophobe est représentée sur la figure 1-3 :

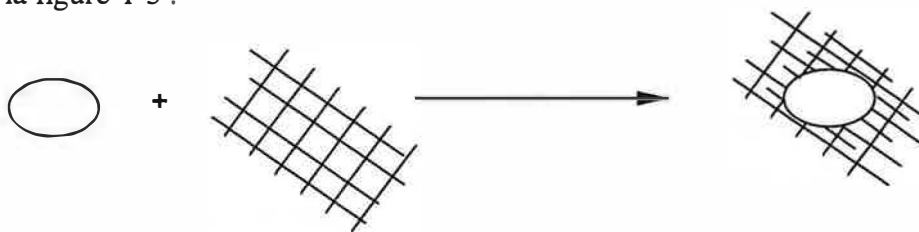


Figure 1-3

*Structuration de l'eau par un soluté hydrophobe*

Des solutés apolaires en solution dans l'eau s'attirent comme l'illustre la figure 1-4 :

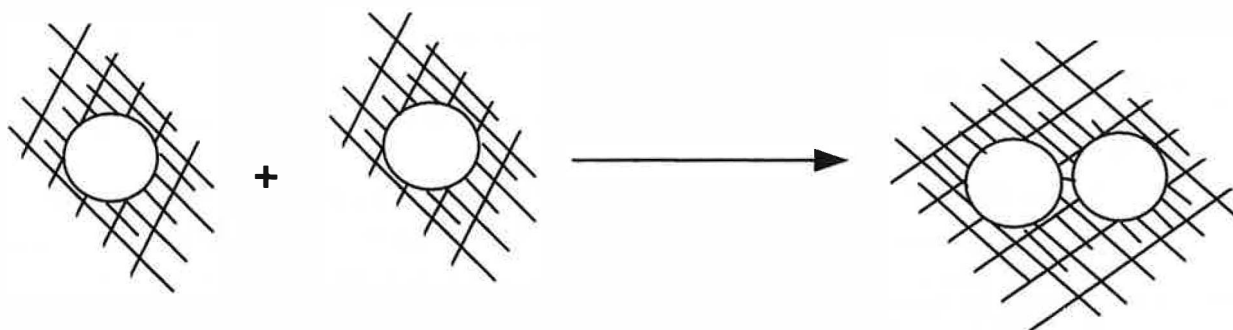


Figure 1-4

### Composés apolaires dans l'eau

Smith et al (1992) et Wallqvist (1994) ont simulé numériquement l'interaction hydrophobe entre des molécules de méthane et des molécules d'eau. Il en résulte que le phénomène entropique domine la thermodynamique de la solvation hydrophobe, l'entropie de mélange étant négative, l'interaction hydrophobe se renforce donc lorsque la température augmente. La contribution entropique à l'énergie libre est attractive à courte distance, la distance entre molécules de méthane étant inférieure à 0,55 nm. L'interaction hydrophobe joue un rôle prépondérant dans la formation des clathrates.

## 1.1.2. Le gaz

### 1.1.2.1. Solubilité du méthane

La première étude de solubilité a été menée par Bunsen en 1855 à pression atmosphérique. Winkler a repris son travail en 1901 et a trouvé une forte déviation par rapport à ces résultats. Jusqu'en 1980, toutes les mesures de solubilité à pression atmosphérique ont donné des valeurs comprises entre ces deux extrêmes. Les seules études se rapportant à des hautes pressions et à des basses températures ont été conduites par Cramer en 1984 et Topak en 1989.

Pour de fortes pressions, la loi de Henry n'est plus applicable. Krichevsky et Karsanovsky (1935) relient la fugacité du gaz en phase vapeur  $f_2$  à la concentration en soluté  $x_2$  en phase liquide.

$$\ln\left(\frac{f_2}{x_2}\right) = \ln H_{2,1} + \frac{\bar{V}_2^\infty}{RT}(P - P_s^1) \quad (1-1)$$

où  $H_{2,1}$  est la constante de Henry,  $P$  la pression,  $P_s^1$  la pression de saturation du solvant et  $\bar{V}_2^\infty$  le volume molaire partiel à dilution infinie du soluté.

Des incertitudes existent sur la détermination du volume molaire partiel dues à un manque de précision dans les mesures.

La loi linéaire de Krichevsky et Karsanovsky présente cependant une convexité croissante pour les hautes pressions, lorsque l'on augmente la salinité et la température.

Lekvam et Bishnoi (1997) ne mettent pas en évidence de déviation à la loi de Henry d'après l'équation de Krichevsky et Karsanovsky et donnent les valeurs pour la constante de Henry figurant dans le tableau 1-1 :

Tableau 1-1

Constante de Henry à différentes températures

Température (°C)	H <sub>2,1</sub> (MPa)
1.2	2275,80
10.22	3041,82
12.42	3214,17

D'après Holder et al (1988), la valeur de la constante de Henry peut s'écrire :

$$H = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad (1-2)$$

A et B étant des constantes dépendant de la nature du gaz, dont les valeurs pour différents composés sont données dans le tableau 1-2 :

Tableau 1-2

Valeur des paramètres pour différents gaz

gaz	A	B	$\bar{V}_2^\infty$ (cm <sup>3</sup> /mol)
méthane	15,826277	-1559,0631	32
éthane	18,400368	-2410,4807	32
propane	20,958631	-3109,3918	32

Les mesures de solubilité effectuées par Song et al (1997) permettent de comprendre le processus de cristallisation. A pression donnée, la solubilité augmente brusquement lorsqu'on approche de la température de formation des hydrates en refroidissant le réacteur à pression constante. Un degré de sursaturation élevé du gaz dans l'eau est atteint quelques degrés avant et bien sûr après la formation d'hydrates. Ainsi, pour le méthane, à la température de formation des hydrates, la solubilité est supérieure de 300% aux valeurs prédites par la loi de Henry. Il est clair que dans les conditions de formation de l'hydrate, la solubilité du méthane dans l'eau joue un grand rôle, puisque les molécules de gaz dissoutes forment des germes qui initient le processus de cristallisation.

### 1.1.2.2. Equation d'état du gaz

Pour décrire la phase gazeuse (méthane pur), nous avons besoin d'une équation d'état du gaz.

Nous utilisons l'équation d'état de Peng et Robinson (1976) :

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} \quad (1-3)$$

où P désigne la pression, T la température, R la constante des gaz parfaits,  $\bar{V}$  le volume molaire du gaz et a(T) et b des constantes.

Les paramètres a et b s'expriment en fonction des coordonnées critiques (P<sub>c</sub>, T<sub>c</sub>) :

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1-4)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1-5)$$

$a(T)$  s'exprime par  $a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega)$ , où  $T_r$  est la température réduite égale à  $T/T_c$  et  $\omega$  un facteur d'ajustement tabulé.

On a :

$$\alpha(T_r, \omega) = (1 + K(1 + \sqrt{T_r}))^2 \quad (1-6)$$

avec

$$K = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (1-7)$$

Pour le méthane :  $P_c=45,40$  atm,  $T_c=190,60$  K,  $\omega=0,008$

Les valeurs des coefficients de compressibilité  $Z$  et de fugacité  $\gamma$  du méthane calculées à partir de l'équation d'état de Peng et Robinson pour différentes pressions figurent dans le tableau 1-3 :

		P [atm]										
		30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	
T [°C]	0	Z	0,913	0,886	0,860	0,836	0,813	0,793	0,775	0,760	0,747	0,738
		Y	0,915	0,890	0,865	0,841	0,819	0,798	0,778	0,759	0,741	0,725
	2	Z	0,915	0,889	0,864	0,840	0,818	0,799	0,781	0,766	0,754	0,745
		Y	0,917	0,892	0,868	0,845	0,823	0,802	0,783	0,764	0,747	0,731
	4	Z	0,917	0,892	0,867	0,844	0,823	0,804	0,787	0,773	0,761	0,751
		Y	0,919	0,894	0,871	0,848	0,827	0,806	0,787	0,769	0,752	0,737
	6	Z	0,919	0,894	0,871	0,848	0,828	0,809	0,793	0,779	0,767	0,758
		Y	0,921	0,897	0,874	0,852	0,831	0,811	0,792	0,774	0,758	0,742
	8	Z	0,921	0,897	0,874	0,852	0,832	0,814	0,798	0,784	0,773	0,764
		Y	0,923	0,899	0,876	0,855	0,834	0,815	0,797	0,779	0,763	0,748
	10	Z	0,923	0,900	0,877	0,856	0,837	0,819	0,803	0,790	0,779	0,770
		Y	0,924	0,901	0,879	0,858	0,838	0,819	0,801	0,784	0,768	0,753
	12	Z	0,925	0,902	0,880	0,860	0,841	0,824	0,809	0,796	0,785	0,776
		Y	0,926	0,904	0,882	0,861	0,842	0,823	0,805	0,789	0,773	0,758
	14	Z	0,927	0,904	0,883	0,863	0,845	0,828	0,814	0,801	0,790	0,782
		Y	0,928	0,906	0,884	0,864	0,845	0,827	0,810	0,793	0,778	0,764
	16	Z	0,929	0,907	0,886	0,867	0,849	0,833	0,818	0,806	0,796	0,788
		Y	0,929	0,908	0,887	0,867	0,848	0,831	0,814	0,798	0,783	0,769
	18	Z	0,930	0,909	0,889	0,870	0,853	0,837	0,823	0,811	0,801	0,793
		Y	0,931	0,910	0,889	0,870	0,852	0,834	0,818	0,802	0,787	0,774
	20	Z	0,932	0,911	0,891	0,873	0,856	0,841	0,828	0,816	0,806	0,798
		Y	0,932	0,912	0,892	0,873	0,855	0,838	0,822	0,806	0,792	0,778

Tableau 1-3  
Coefficients de compressibilité  $Z$  et de fugacité  $\gamma$  du méthane calculés à partir de  
l'équation d'état de Peng et Robinson  
Source : Herri (1996)

### 1.1.3. Les hydrates

Les molécules qui stabilisent les hydrates doivent satisfaire aux conditions suivantes.

- elles doivent avoir une taille et une forme appropriée pour pouvoir entrer dans les cavités du réseau d'eau,

- leur solubilité dans l'eau doit être réduite.

Il se forme alors un réseau cristallin stabilisé par les molécules insérées.

On dénombre trois structures possibles pour les hydrates : les structures I, II et H, cette dernière ayant la propriété d'insérer de grosses molécules, comme l'adamantane et le cyclopropane.

#### 1.1.3.1. Les cavités

Les molécules hôtes sont emprisonnées dans des cavités, ou cages, dont les faces sont délimitées par des molécules d'eau. Les molécules d'eau étant liées de telle façon que chaque molécule soit située au centre d'un tétraèdre formé par quatre molécules voisines, des cavités de différentes tailles peuvent apparaître. La plus simple est le dodécaèdre pentagonal, noté  $5^{12}$ , limité par douze faces pentagonales. Egalement, résultant de déformations mineures, d'autres types de cavités peuvent être créées :

- **La cavité  $5^{12}6^2$**

Elle est limitée par douze faces pentagonales et deux faces hexagonales.

- **La cavité  $5^{12}6^4$**

Elle est limitée par douze faces pentagonales et quatre faces hexagonales.

- **La cavité  $5^{12}6^8$**

Elle est limitée par douze faces pentagonales et huit faces hexagonales.

- **La cavité  $4^35^66^3$**

Elle est limitée par trois faces carrées, six faces pentagonales et trois faces hexagonales. Celle-ci n'intervient pas dans les structures I et II, mais dans la structure H.

#### 1.1.3.2. Les structures

- **La structure I**

Elle est constituée de deux cavités  $5^{12}$  et de six cavités  $5^{12}6^2$  :  $(5^{12})_2(5^{12}6^2)_6,46\text{H}_2\text{O}$ .

Le pas du réseau est de 1,203 nm. Il faut respectivement 20 et 24 molécules d'eau pour former les cages  $5^{12}$  et  $5^{12}6^2$ . La longueur de la liaison H varie de 2,766 à 2,844 angströms avec une valeur moyenne de 2,793. L'angle de liaison varie de 105,5 à 124,3° avec une déviation moyenne à l'angle tétraédrique (109,5°) de 3,7°. La structure I est représentée sur la figure 1-5 :

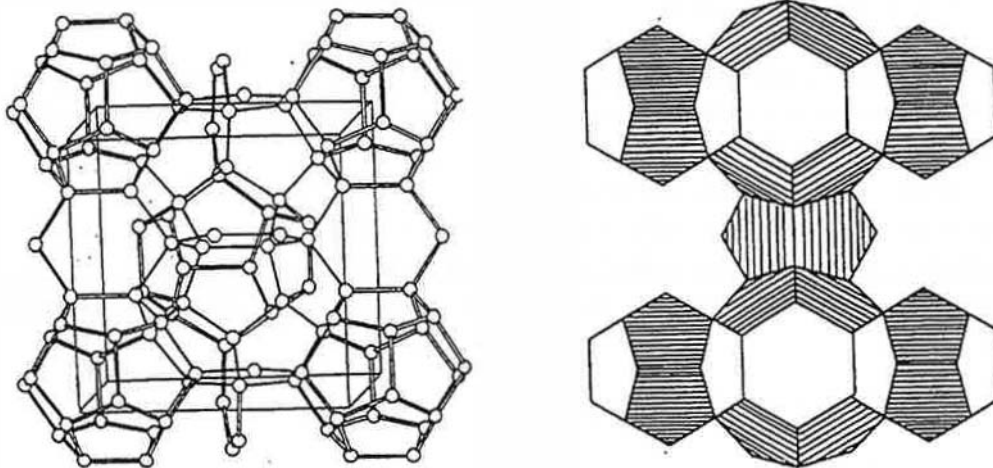


Figure 1-5

La structure I

### • La structure II

Elle est constituée de seize cavités  $5^{12}$  et de huit cavités  $5^{12}6^4$  :  $(5^{12})_{16}(5^{12}6^4)_8, 136\text{H}_2\text{O}$ . Le pas du réseau est de 17,31 angströms. Il faut 20 et 28 molécules d'eau pour former les cages  $5^{12}$  et  $5^{12}6^4$ . La longueur de la liaison H varie de 2,765 à 2,812 angströms avec une moyenne de 2,790 angströms. L'angle de liaison varie de  $105,73^\circ$  à  $119,87^\circ$  avec une déviation moyenne de  $3^\circ$  par rapport à l'angle tétraédrique. La structure II est représentée par la figure 1-6 :

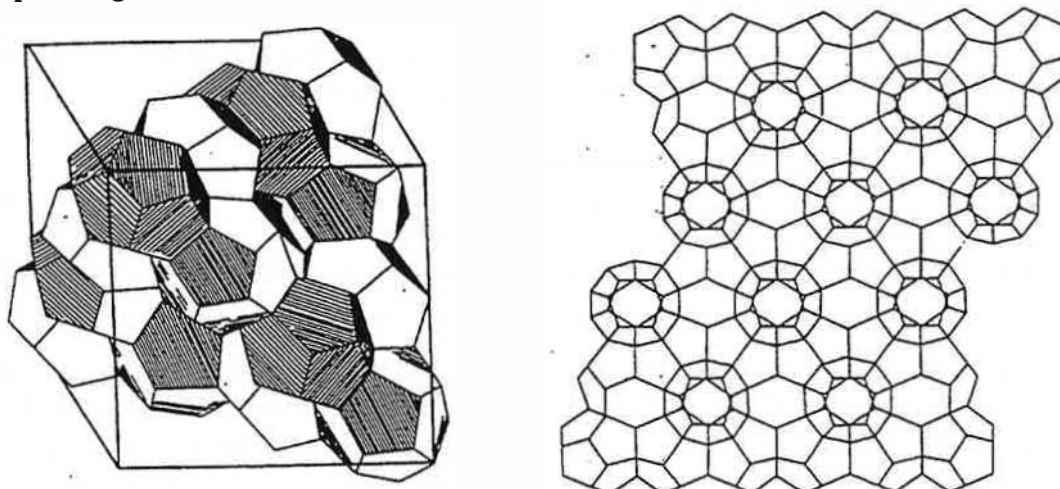


Figure 1-6

La structure II

### • La structure H

Elle a été mise en évidence en 1987 par Ripmeester. Pour la stabiliser, il faut un gaz contenant des molécules de petites tailles (méthane, xénon, sulfure d'hydrogène) et une grosse molécule de diamètre compris entre 7,5 et 8,6 angströms, typiquement des molécules retrouvées dans des huiles et condensats (cyclohexane, méthylpropane, adamantane) (Lederhos et al (1992), Mehta et Sloan (1996)).

On trouve trois types de cavités dans les structures H : le dodécaèdre pentagonal  $5^{12}$ , la cavité  $4^35^66^3$  qui est la plus petite cavité au sein de l'unité cristalline et la plus grosse  $5^{12}6^8$ , comme le montre la figure 1-7. Sa formule est :  $(5^{12})_3(4^35^66^3)_2(5^{12}6^8)_1 \cdot 34H_2O$ . Les hydrates de structure H peuvent se former dans les conditions d'exploitation et de transport usuelles.

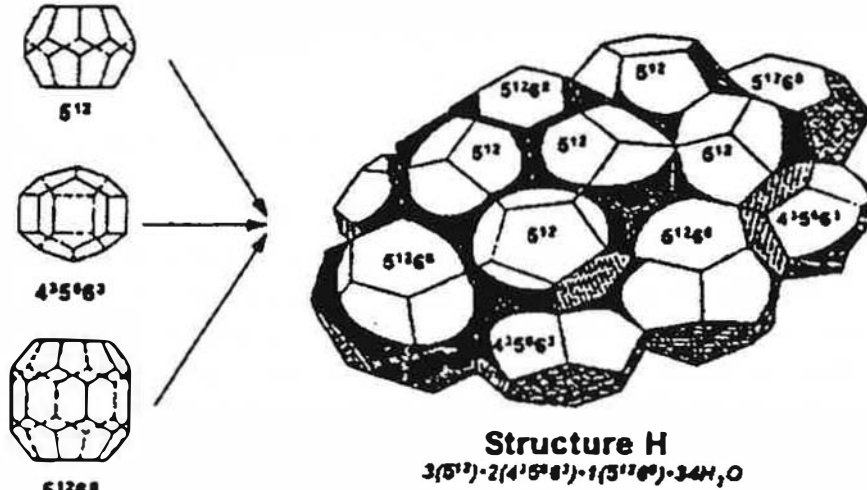


Figure 1-7

La structure H

### 1.1.3.3. Taux d'occupation des cavités et compétition entre structures

Chaque cavité peut contenir au plus une molécule de gaz mais l'occupation des cavités n'est pas totale. Van der Waals et Plateeuw (1959) établissent une analogie avec l'adsorption de Langmuir et définissent le taux d'occupation de la structure  $s$  par la molécule  $i$  dans la cavité  $j$  de la façon suivante :

$$\theta_{i,j}^s = \frac{C_{i,j}^s f_i}{1 + \sum_k C_{k,j}^s f_k} \quad (1-8)$$

où  $f_i$  est la fugacité du corps  $i$  et  $C_{i,j}^s$  est analogue à la constante de Langmuir pour l'adsorption.

Le taux d'occupation global pour les structures I et II est défini par :

$$\theta_I = \frac{1}{8}(2\theta_1' + 6\theta_2'') \quad (1-9)$$

$$\theta_{II} = \frac{1}{24}(16\theta_1'' + 8\theta_3'') \quad (1-10)$$

où 1 désigne la petite cavité pour les structures I et II, 2 la grande cavité pour la structure I et 3 la grande cavité pour la structure II.

L'évolution de la densité de l'hydrate de méthane en fonction de la pression figure dans le tableau 1-4 :



Tableau 1-4

*Densité de l'hydrate de méthane*

Pression (bar)	Température (°C)	Densité
26,26	0	0,897
158,5	17	0,915
436,3	25	0,925
1515,0	37	0,956

L'hydrate de méthane n'est pas stoechiométrique : les petites cavités sont remplies à 89% et les grandes à 97%.

En présence de méthane et de molécules pouvant former des structures II, on assiste à une compétition entre structures. D'après les travaux de Ledheros et al (1992), la structure I se forme avant la structure H. En fait, c'est la structure H qui est la plus stable, mais sa vitesse de formation est très lente, ce qui fait que des hydrates moins stables peuvent se former avant. Si la structure la moins stable se forme en premier, elle peut éventuellement se transformer en une structure plus stable. La structure des hydrates formés dépend donc de la thermodynamique et de la cinétique.

Des études par RMN (Fleyfel et al (1993)) et par spectroscopie Raman (Sum et al (1997)) indiquent que les grandes cavités des structures I et II sont toujours préférentiellement occupées par les molécules hôtes. Même si les molécules de méthane peuvent s'insérer dans les petites cages de la structure II, elles préfèrent rentrer en compétition avec les molécules de propane pour occuper les grandes cages. Des exemples de taux d'occupation des cavités pour différentes molécules sont donnés dans le tableau 1-5 :

*Tableau 1-5*  
*Taux d'occupation des différentes cavités*  
*Source Yousif et al (1994)*

Molécule	Pression d'équilibre de l'hydrate (psia)	Taux d'occupation à 273,5 K			
		Structure I		Structure II	
		petite	grande	petite	grande
N <sub>2</sub>	2526			0,907	0,93
CO <sub>2</sub>	196	0,734	0,982		
H <sub>2</sub>	17	0,908	0,971		
C <sub>1</sub>	404	0,877	0,974		
C <sub>2</sub>	70	0,0	0,986		
C <sub>3</sub>	28			0,0	0,999
iC <sub>4</sub>	11			0,0	0,999
90%C1 10%C2	239	0,796 0,0	0,461 0,517		
99%C1 1%C3	198			0,729 0,0	0,166 0,818

Aucune des molécules hôtes de ce tableau n'occupe uniquement les petites cages de l'une ou de l'autre structure, ces molécules sont toujours présentes dans les grandes cages. En outre, ces grandes cages sont toujours presque entièrement occupées alors que les petites ne le sont que partiellement. On en conclut donc que la formation d'hydrate commence par la stabilisation des grandes cages des structures I et II, car dans le cas contraire, les molécules telles que le méthane ou le xénon, auraient complètement rempli les petites cages de la structure I avant de remplir les grandes.

#### 1.1.4. Thermodynamique du système

La théorie de Van der Waals et Plateeuw (1959) est tout à fait analogue à la théorie de Langmuir pour l'adsorption. Les interactions eau-eau sont plus fortes que les interactions eau-molécule hôte. On s'attend donc à ce que les propriétés du réseau soient déterminées par les interactions eau-eau. Cependant, on note au contraire que les molécules d'eau affectent peu l'environnement et que c'est la nature des interactions entre les molécules hôtes et le réseau qui détermine les propriétés de l'hydrate.

Ce modèle est fondé sur les hypothèses suivantes.

- Chaque cavité peut contenir au plus une molécule de gaz.
- L'interaction entre une molécule d'eau et une molécule de gaz peut être décrite par une fonction à potentiel de paire et la cavité est considérée comme parfaitement sphérique.
- La molécule de gaz peut tourner librement dans la cavité.

- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules de gaz dans les différentes cavités et les molécules de gaz interagissent uniquement avec les molécules d'eau les plus proches.

- La contribution à l'énergie libre des molécules d'eau est indépendante du mode de dissolution du gaz (le gaz ne déforme pas le réseau d'hydrate).

On obtient ainsi une fonction de partition exprimant le potentiel chimique  $\Delta\mu_H$ , différence du potentiel chimique de l'eau entre le réseau vide et occupé :

$$\Delta\mu_H = -kT \sum_i v_i \ln \left( 1 - \sum_k \theta_{ki} \right) \quad (1-11)$$

avec :

$$\theta_{ki} = \frac{C_{ki} f_k}{1 + \sum_j C_{ji} f_j} \quad (1-12)$$

où  $f_k$  est la fugacité du corps  $k$ ,  $\theta_{ki}$  est la probabilité de trouver une molécule  $k$  dans une cavité de type  $i$ , et  $C_{ki}$  est la constante de Langmuir pour l'adsorption d'une molécule  $k$  dans le site  $i$ . L'équation exprimant  $\theta_{ki}$  est l'isotherme de Langmuir.

La théorie de Lennard Jones et Devonshire relie la constante de Langmuir  $C_{ki}$  au potentiel d'interaction de la molécule de gaz avec les molécules d'eau de la paroi de la cavité  $w$  :

$$C_{ki} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{w(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (1-13)$$

$r$  désigne la distance entre la molécule de gaz et le centre de la cavité supposée sphérique.

Munck et al (1988) expriment la dépendance en température de la constante de Langmuir de la façon suivante :

$$C_{ki} = \frac{A_{ki}}{T} \exp\left(\frac{B_{ki}}{T}\right) \quad (1-14)$$

Cette forme est dérivée d'un potentiel de puits carré et est intéressante par son approche à deux paramètres.  $A_{ki}$  et  $B_{ki}$  sont estimés par de nombreuses mesures expérimentales.

#### • Les limites du modèle de Van der Waals et Plateeuw

Rodger (1991) a testé le modèle de Van der Waals et Plateeuw par modélisation moléculaire, et en particulier la description que ce modèle fait du réseau d'eau. Le pourcentage de cavités occupées influence le comportement du réseau hôte, ce qui fait varier son énergie interne et l'amplitude de ses vibrations. Ceci peut modifier les conditions de stabilité thermodynamique de l'hydrate ; ce phénomène est négligé dans le modèle de Van der Waals et Plateeuw.

Kvamme et al (1993) ont étudié l'influence des interactions gaz-gaz sur la constante de Langmuir par des simulations de Monte Carlo pour des hydrates de structure I et II. Il semble que les contributions hôte-hôte aux constantes de Langmuir soient significatives. Les constantes de Langmuir dépendent aussi du type des molécules hôtes dans les cavités.

Il existe encore de nombreux autres modèles thermodynamiques de plus en plus élaborés pour prédire la formation des hydrates.

### 1.1.5. Conclusion

Les hydrates de gaz représentent aujourd'hui un problème industriel crucial, pour le transport d'effluents pétroliers comme pour l'exploitation de puits en mer profonde qui constituent

des réserves d'énergie considérables. Ils se forment entre l'eau et un gaz peu soluble, mettant en jeu des forces telles que la liaison hydrogène ou l'interaction hydrophobe. On recense trois structures différentes selon la nature des molécules insérées. La structure finale des hydrates formés résulte d'une compétition entre thermodynamique et cinétique.

Différents modèles thermodynamiques ont été élaborés pour étudier la formation de l'hydrate. Celui de Van der Waals et Plateeuw, analogue à la théorie de Langmuir pour l'adsorption, a été amélioré pour s'adapter à des systèmes de plus en plus complexes, prenant en compte différents gaz ou additifs. La formation d'hydrates diffère cependant de l'adsorption isotherme et est mieux décrite par la thermodynamique statistique.

## 1.2. La cristallisation

Dans l'industrie, la cristallisation en solution est un procédé important de purification et de séparation. Bien que la cristallisation industrielle ait été utilisée depuis des siècles, les premiers travaux théoriques d'importance sont apparus à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle. Cependant, même aujourd'hui, les mécanismes impliqués ne sont pas entièrement résolus. Il existe également de nombreux modèles cinétiques relatifs aux étapes de germination et de croissance qui conduisent souvent à une large disparité de résultats, à cause d'une trop grande simplification des concepts. L'expérience reste donc nécessaire pour atteindre les objectifs industriels fixés et les théories empiriques ou semi-empiriques sont loin d'être transposables. Néanmoins, au cours des trente dernières années, il y a eu une avancée dans la compréhension des fondements de la cristallisation, en particulier dans l'analyse et la prédiction des distributions de taille et du bilan de population. Ce chapitre est donc consacré à l'étude des mécanismes et modèles cinétiques, avec une attention particulière à l'égard des modes d'inhibition par des additifs.

### 1.2.1. Définitions et concepts

#### 1.2.1.1. Solubilité et sursaturation

L'équilibre entre phases solide et liquide à température variable peut être en général représenté par le diagramme de solubilité sur la figure 1-8 :

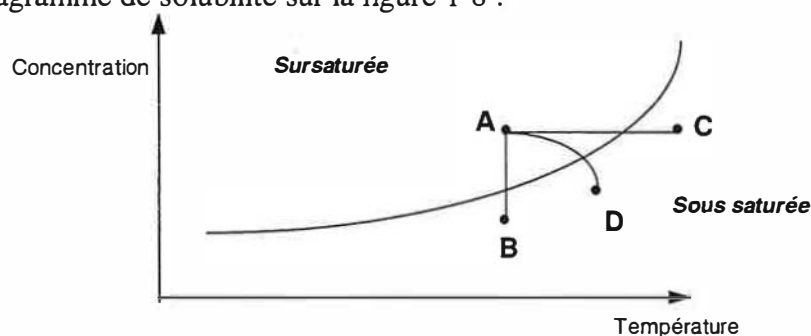


Figure 1-8

*Diagramme de solubilité*

La sursaturation en A peut alors être obtenue en refroidissant la solution à composition constante le long de CA, ou en concentrant la solution par évaporation isotherme le long de BA ou encore en réalisant une évaporation adiabatique le long de DA.

#### 1.2.1.2. Les différentes sursaturations

Il existe différentes définitions de la sursaturation pour décrire la force motrice de la cristallisation.

On peut définir la sursaturation absolue comme la différence entre la concentration réelle instantanée et la solubilité  $c_{eq}$  :  $\Delta c = c - c_{eq}$

La sursaturation relative est cet écart divisé par la solubilité :

$$\sigma = \frac{c - c_{eq}}{c_{eq}} \quad (1-15)$$

Et le rapport de solubilité est défini par :

$$S = \frac{c}{c_{eq}} = \sigma + 1 \quad (1-16)$$

## 1.2.2. Les différents processus élémentaires

Nous décrirons successivement les différents processus élémentaires de la cristallisation : la germination, la croissance, l'agglomération et la fragmentation.

### 1.2.2.1. La germination

Il existe deux types de germination : la germination primaire et la germination secondaire.

#### 1.2.2.1.1. La germination primaire

- **La germination primaire homogène**

Dans la solution sursaturée se forment des embryons de petites molécules, aussi appelées clusters. Ils croissent ou disparaissent par capture ou perte de molécules de soluté. A un certain moment, l'embryon atteint une taille suffisante pour être considéré comme un germe cristallin. L'enthalpie libre  $\Delta G$  d'activation de formation d'un germe de  $n$  molécules et de rayon  $r$  dans une solution sursaturée est :

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3V}(\mu - \mu_s) + 4\pi r^2 \gamma = -\frac{4\pi r^3}{3V} kT \ln \frac{c}{c_{eq}} + 4\pi r^2 \gamma \quad (1-17)$$

où  $\mu$  désigne le potentiel chimique de l'espèce en solution et  $\mu_s$  celui de l'espèce sous la forme solide,  $V$  est le volume molaire du germe,  $\gamma$  la tension interfaciale solide/liquide.

L'enthalpie libre de germination est donc fonction d'un terme de volume toujours négatif et d'un terme de surface toujours positif nécessaires pour créer le volume du germe et l'interface germe-solution comme l'indique la figure 1-9 :

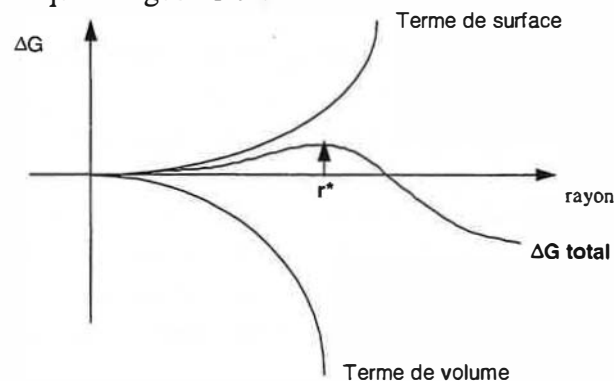


Figure 1-9

*Enthalpie libre de germination*

La fonction  $\Delta G$  passe par un maximum pour une taille critique correspondant à un germe de rayon  $r^*$ . De  $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$ , nous déduisons :

$$r^* = \frac{2V\gamma}{kT \ln \frac{c}{c_{eq}}} \quad (1-18)$$

$$\text{et } \Delta G^* = \frac{16\pi V^2 \gamma^3}{3 \left( kT \ln \frac{c}{c_{eq}} \right)^2} \quad (1-19)$$

Tout germe de taille inférieure à la taille critique  $r^*$  se redissout en solution ( $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} > 0$ ).

Seuls peuvent croître les germes de taille supérieure à la taille critique.

- **La germination primaire hétérogène**

La formation d'un germe peut être favorisée par l'influence d'une surface solide étrangère présente dans le système. En adaptant la théorie originale de Volmer (1926), on obtient :

$$\Delta G_{het}^* = \frac{(2 + \cos \alpha)(1 - \cos \alpha)^2}{4} \Delta G_{hom}^* \quad (1-20)$$

où  $\Delta G_{het}^*$  et  $\Delta G_{hom}^*$  sont les enthalpies libres nécessaires à la formation d'un germe critique respectivement dans des conditions hétérogènes et homogènes et  $\alpha$  l'angle de contact entre le dépôt cristallin et le support. Le cas d'un germe en forme de calotte sphérique déposé sur un substrat plan est représenté sur la figure 1-10 :

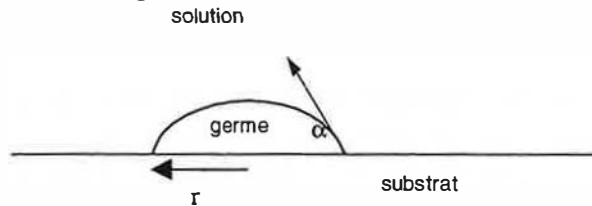


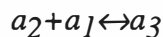
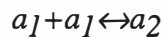
Figure 1-10

*Germination primaire hétérogène*

Le coefficient multiplicateur de  $\Delta G_{hom}^*$  étant inférieur ou égal à 1, ceci signifie que le support catalyse la réaction en abaissant la barrière énergétique mise en jeu.

- **Le processus continu de germination**

Le modèle de Volmer attribue la formation d'un germe à une fluctuation d'énergie libre locale mais ne tient pas compte des différentes étapes élémentaires de formation du germe. Les travaux de Becker et Doring (1935) ont fondé les bases d'une théorie cinétique de la nucléation. Ces travaux ont été poursuivis par divers auteurs dont Cournil et Gohar (1989). La nucléation est décrite comme une succession de condensations :

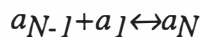


.

.

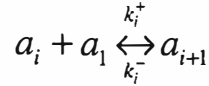
.

.



où les réactions  $a_1 \leftrightarrow a_N$  et  $a_i + a_j \leftrightarrow a_{i+j}$  avec  $i$  et  $j$  différents de 1 sont négligées.

Les imères captent ou perdent un monomère par les réactions :



Si  $c_i$  désigne la concentration en clusters, on a à l'équilibre  $dc_i/dt=0$ .

D'où :

$$\frac{dc_i}{dt} = (k_{i-1}^+ c_{i-1} + k_{i+1}^- c_{i+1}) - (k_i^+ c_i + k_i^- c_i) \quad (1-21)$$

On peut alors calculer le flux de germination et le temps de latence, à condition d'introduire un état de référence dans lequel tous les clusters  $i$  seraient en équilibre thermodynamique dénommé "état d'équilibre contraint". Cet équilibre contraint correspond à la loi de distribution suivante :

$$n_i = n_1 \exp \left( \frac{i \Delta G_0 + (36\pi v^2)^{\frac{1}{3}} \gamma N^{\frac{1}{3}} i^{\frac{2}{3}}}{RT} \right) \quad (1-22)$$

où  $n_i$  désigne la concentration en imères,  $v$  désigne le volume molaire de phase solide et  $\Delta G_0$  l'enthalpie libre molaire de condensation.

On retrouve par cette théorie la taille critique de Volmer.

- **Vitesse de germination primaire**

Le flux de germination  $J$  s'obtient :

- soit à partir du modèle original de Volmer et en considérant  $\Delta G^*$  comme une énergie d'activation,
- soit, par un calcul cinétique plus rigoureux, à partir du modèle continu.

Dans les deux cas, on montre que le flux de germination  $J$  s'exprime en fonction du rapport de solubilité  $S$  de la façon suivante :

$$J = k_1 \exp \left( -\frac{\beta}{\ln^2 S} \right) \quad (1-23)$$

où  $k_1$  est une constante et  $\beta$  est une constante proportionnelle à la tension interfaciale  $\gamma$ .

Il arrive souvent que l'on se contente pour  $J$  d'une expression empirique de la forme  $J$  proportionnel à  $(c-c_{eq})^n$ , où  $n$  est un exposant en général assez grand (5 à 20).

- **Les limites aux théories relatives à la germination primaire**

La validité des théories présentées est fondée sur les hypothèses suivantes.

- La thermodynamique s'applique au cas des petits systèmes que sont les clusters.
- Les valeurs macroscopiques thermodynamiques s'appliquent à ces petites espèces.
- La concentration de toutes les tailles de clusters est constante pendant la germination. En effet, la vitesse de germination passe par une phase non stationnaire. Durant cette période, la concentration des clusters et la germination changent avec le temps. Kaschiev (1969) a déterminé le temps d'induction non stationnaire et le nombre de cristaux ainsi formés.

- La tension interfaciale  $\gamma$  dépend en fait fortement du rayon du germe (Larson et Garside (1986)). Cette dépendance est explicitée par les relations de Tolman (1949) et Rasmussen (1982).

### 1.2.2.1.2. La germination secondaire



La germination issue de la présence de cristaux en solution sursaturée est dénommée germination secondaire. De nombreux modèles et théories existent dans la littérature et sont tous parfaitement applicables dans le cadre de leur étude respective. De façon générale, les mécanismes de germination secondaire peuvent être séparés en trois groupes : la germination secondaire apparente, la germination secondaire vraie et la germination de contact (Garside (1985)).

#### •La germination secondaire apparente

Il s'agit d'un cas trivial qui se réfère à trois phénomènes principaux (ensemencement avec des poussières de cristaux, génération de cristaux polycristallins, macroabrasion) qui n'ont aucune importance en théorie et en pratique.

#### •La germination secondaire vraie

La présence de cristaux de soluté perturbe la distribution à l'équilibre des agrégats ou embryons ordonnés présents en solution. La germination secondaire vraie, aussi connue sous le nom de phénomène catalytique peut se diviser en trois groupes.

1. Formation de germes à partir de la phase solide :

Si la sursaturation est suffisamment élevée, la croissance à la surface du cristal est dendritique et les dendrites formées peuvent se détacher.

2. Formation de germes à partir d'une substance dissoute en solution :

Les germes se forment par le mécanisme classique. Plusieurs explications sont proposées, sans démonstration expérimentale aucune. On peut supposer que la structure plus organisée du solvant au voisinage de la phase solide augmente la sursaturation locale.

3. Formation de germes à partir de la phase de transition à la surface du cristal

#### •La germination de contact

Elle est caractérisée par le fait qu'il n'y a pas de transition du cluster au cristal. Ainsi, Mason et Strickland-Constable (1966) ont constaté que la germination de contact, pour des cristaux de  $MgSO_4$ , a lieu à faible sursaturation quand les cristaux en solution percutent les parois du réservoir ou d'autres cristaux. Egalement, d'après Lal et al (1969), le nombre de germes produits dépend fortement de la sursaturation, peu importe la nature du contact. Ceci s'explique par le fait que les germes produits ont une taille voisine de la taille critique. Selon la sursaturation, ceux-ci survivent ou pas. Par ailleurs, la vitesse de germination dépend aussi de la dureté du corps de contact (paroi, agitateur...). De façon générale, tous les cristaux rentrent en collision avec un autre corps solide, ce qui induit la rupture de petits cristallites à cause des forces hydrodynamiques perpendiculaires à la surface du cristal. C'est le mécanisme de fragmentation. En effet, ces forces de forte intensité au voisinage des cristaux peuvent induire des vortex et de la cavitation à la surface.

Les mécanismes de la germination secondaire sont encore l'objet de nombreuses recherches.

#### • **Description (Garside et Davey (1980), Garside (1985))**

La germination secondaire est due en majorité à la génération par collision. Ceci ne permet cependant pas d'avoir des informations cinétiques pour prédire ou corréler les vitesses de germination mais détermine les paramètres opératoires importants qui sont :

- la sursaturation,
- la densité de la suspension,
- les interactions avec le fluide.

Ces effets sont traduits par la loi de puissance empirique suivante :

$$B \propto \Delta c^m M_T^j \omega^h \quad (1-24)$$

où  $B$  désigne la vitesse de germination,  $\Delta c = c - c_{eq}$  la force motrice,  $M_T$  la masse totale de cristal et  $\omega$  la vitesse d'agitation. L'exposant  $m$  est compris entre 0,5 et 2,5. La plupart des valeurs de  $j$  sont proches de 1, suggérant la dominance des collisions entre cristaux et agitateur ou parois, plutôt que cristaux entre eux, ce qui est tout à fait le cas pour une suspension peu chargée. Les valeurs de  $h$  sont prédites par des modèles semi-théoriques et sont comprises entre 0 et 8. (Timm et Larson (1968), Youngquist et Randolph (1972), Larson et al (1968)).

Dans le cas où la germination secondaire fait intervenir des phénomènes purement mécaniques, l'effet de la sursaturation est nul et  $m=0$ . Ce phénomène sera qualifié de fragmentation dans la modélisation au chapitre 5.

### 1.2.2.2. La croissance cristalline

La pureté, la taille, la forme, la résistance à l'abrasion et bien d'autres propriétés des cristaux sont liées à l'étape de croissance. Différentes théories couvrent les échelles moléculaires, microscopiques et macroscopiques. Ces théories se divisent en deux groupes : celles fondées sur la thermodynamique qui ne prennent pas en compte le temps et celles traitant de la cinétique, incorporant les paramètres externes (concentration, température, pression).

#### 1.2.2.2.1. Le modèle SOS (Solid On Solid)

Ce modèle est fondé sur des considérations de thermodynamique statistique. Il se prête à des simulations avec les techniques de Monte Carlo.

Jackson (1958) et Tempkin (1964) ont défini un facteur d'entropie  $\alpha$  pour caractériser l'état de la surface d'un cristal au niveau moléculaire. On a :

$$\alpha = \frac{4\varepsilon}{kT} \quad (1-25)$$

$$\text{avec } \varepsilon = \frac{1}{2}(\Phi_{ff} + \Phi_{ss}) - \frac{1}{2}\Phi_{sf} \quad (1-26)$$

Cette définition résulte du modèle d'interface de Tempkin où solide et fluide sont divisés en différents blocs. Les grandeurs  $\Phi_{ss}$ ,  $\Phi_{ff}$ ,  $\Phi_{sf}$  sont respectivement les énergies de liaison entre blocs solides, fluides et solide-fluide. Des valeurs de  $\alpha$  élevées correspondent à une surface lisse. Plus les interactions soluté-solvant augmentent, plus la solubilité augmente, donc  $\Phi_{sf}$  augmente et  $\alpha$  diminue. Ainsi, une augmentation de la solubilité induit une augmentation de la rugosité de l'interface et accélère la croissance. Bourne et Davey (1984) ont déterminé les mécanismes de croissance selon les valeurs de  $\alpha$  avec des solvants différents. Des simulations de Monte Carlo ont montré que pour des valeurs de  $\alpha$  inférieures à 3,2 l'interface est rugueuse au niveau moléculaire et la croissance est continue. Dans ce cas, la vitesse de croissance est proportionnelle à la sursaturation. Pour des valeurs de  $\alpha$  comprises entre 3,2 et 4, la croissance se fait à partir de nuclei, c'est le modèle "nuclei above nuclei" qui sera traité ultérieurement.

#### 1.2.2.2.2. Le modèle de la diffusion de surface

Dans ce modèle, le processus de croissance se fait en trois étapes :

1. diffusion de particules du coeur de la solution à la surface,
2. diffusion de surface d'un site vers une marche,

3. incorporation de la particule dans la marche.

La première étape n'est pas déterminante.

La figure 1-11 représente ce mode de croissance :

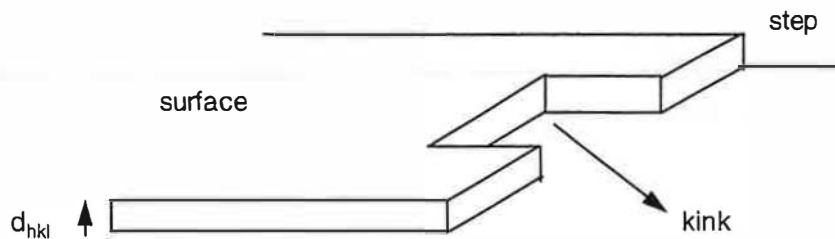


Figure 1-11

#### *Croissance par diffusion de surface*

La théorie des Periodic Bond Chains (Hartmann et Perdock (1955a), (1955b)) permet de déterminer les structures des faces à partir des chaînes de liaisons fortes. On peut ainsi classer les faces en trois groupes :

- Les faces F (flatted faces) : planes car contiennent au moins deux chaînes de liaisons fortes non parallèles. Elles sont pauvres en sites de croissance (kinks) et ont des vitesses de croissance lentes.

- Les faces S (stepped faces) : en escalier car ne contiennent qu'une chaîne de liaisons fortes. Elles possèdent plus de sites de croissance que les faces F.

- Les faces K (kinked faces) : ce sont les coins, très riches en sites de croissance.

Les faces K croissent de façon anarchique, les faces S rangée par rangée et les faces F couche par couche. Comme celles-ci ont la croissance la plus lente, ce sont elles qui apparaissent.

C'est la présence de dislocations à la surface du cristal qui est à l'origine de la formation de marches. Ce phénomène est schématisé sur la figure 1-12 :

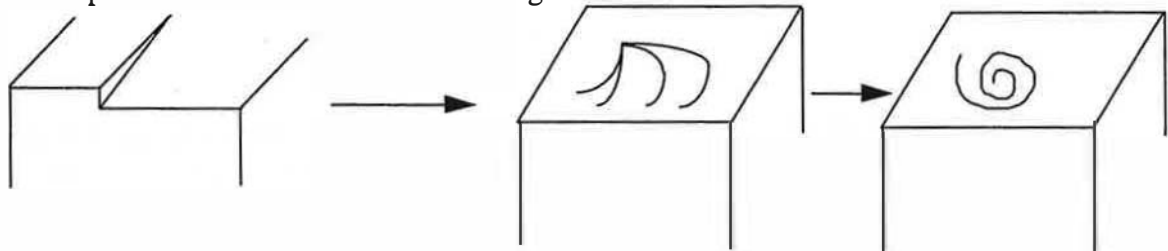


Figure 1-12

#### *Génération de marches par dislocations*

La diffusion et l'incorporation des espèces sont alors facilitées et il se forme peu à peu une spirale de croissance. Le modèle BCF (Burton, Cabrera, Frank (1951)) est particulièrement adapté à la description de ce mode de croissance.

Il est fondé sur les approximations suivantes :

- la vitesse de croissance dépend uniquement de la diffusion de surface et de l'incorporation,
- le coefficient de diffusion de surface est indépendant de la sursaturation.

La vitesse de croissance s'écrit :

$$G = C \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right) \quad (1-27)$$

où  $C$  et  $\sigma_1$  sont des constantes.

Pour  $\sigma \ll \sigma_1$  :  $G = C \frac{\sigma^2}{\sigma_1}$ , loi parabolique aux faibles sursaturations.

Pour  $\sigma \gg \sigma_1$  :  $G = C\sigma$ , la surface est rugueuse, ( $\alpha < 3,2$ ), on a alors un modèle de marche continue.

### 1.2.2.2.3. Le modèle de la couche de diffusion

Les espèces dissoutes doivent être transférées du cœur de la solution à la surface du cristal pour être incorporées dans le réseau cristallin. Ce transfert s'effectue à travers une épaisseur de solution, dite couche limite (figure 1-13). Cette couche de diffusion dépend de la température et des conditions hydrodynamiques.

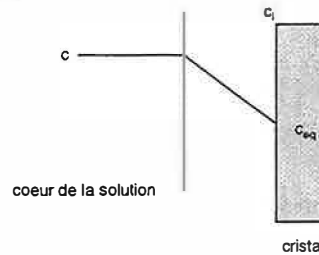


Figure 1-13

#### *Croissance cristalline à travers une couche de diffusion*

Dans ce cas, le processus de cristallisation peut être divisé selon les étapes suivantes (Karpinski (1980) Garside (1984)) :

1. transfert des molécules solvatées de soluté du cœur de la solution au voisinage de la surface,
2. adsorption à la surface du cristal,
3. diffusion de surface des ions solvatés,
4. désolvation des molécules,
5. incorporation dans le réseau cristallin,
6. rétrodiffusion du solvant libéré vers la solution.

La première étape est un transfert de masse décrit par l'équation :

$$\dot{m}_G = k_d A (c - c_i) \quad (1-28)$$

où  $\dot{m}_G$  est le flux massique de cristaux,  $A$  la surface du cristal,  $k_d$  le coefficient de transfert de masse.

Les étapes 2 à 6 peuvent être considérées globalement comme une étape de réaction de surface représentée par l'équation :

$$\dot{m}_G = k_r A (c_i - c_{eq})^r \quad (1-29)$$

où  $k_r$  est la constante de vitesse diffusionnelle et  $r$  est compris entre 1 et 2.

Si  $r$  est égal à 1 :

$$\dot{m}_G = k_G A (c - c_{eq}) \quad (1-30)$$

et la constante de vitesse globale de croissance  $k_G$  est égale à:  $\frac{1}{k_G} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d}$ .

Si  $r$  est égal à 2:

$$\dot{m}_G = k_G A (c - c_{eq})^2 \quad (1-31)$$

où  $g$  est compris entre 1 et 2 (Niyt et Vaclavu (1972)).

Garside (1971) a défini un facteur d'efficacité  $\eta$  pour la croissance cristalline :

$$\eta = \frac{\text{croissance à l'interface}}{\text{croissance obtenue si l'interface était exposée aux conditions du coeur de la solution}}$$

On peut aussi définir  $\eta$  comme :

$$\eta = \frac{\text{vitesse de croissance réelle}}{\text{vitesse de croissance maximale en l'absence de limitation diffusionnelle}}$$

On obtient pour la concentration à l'interface  $c_i$  :

$$c_i = \eta^{\frac{1}{r}} (c - c_{eq}) + c_{eq} \quad (1-32)$$

Si on définit le nombre de Damkholer comme le rapport de la vitesse du pseudo premier ordre avec les conditions du coeur de la solution :  $Da = \frac{k_r (c - c_{eq})^{r-1}}{k_d}$

On obtient :

$$\eta = (1 - \eta Da)^r \quad (1-33)$$

Si  $Da$  est élevé, la croissance est dominée par la diffusion et  $\eta$  tend vers  $1/Da$ .

Si  $Da$  est petit, la croissance est gouvernée par l'intégration de surface et  $\eta$  tend vers 1. La variation du facteur d'efficacité avec  $Da$  est représentée sur la figure 1-14.

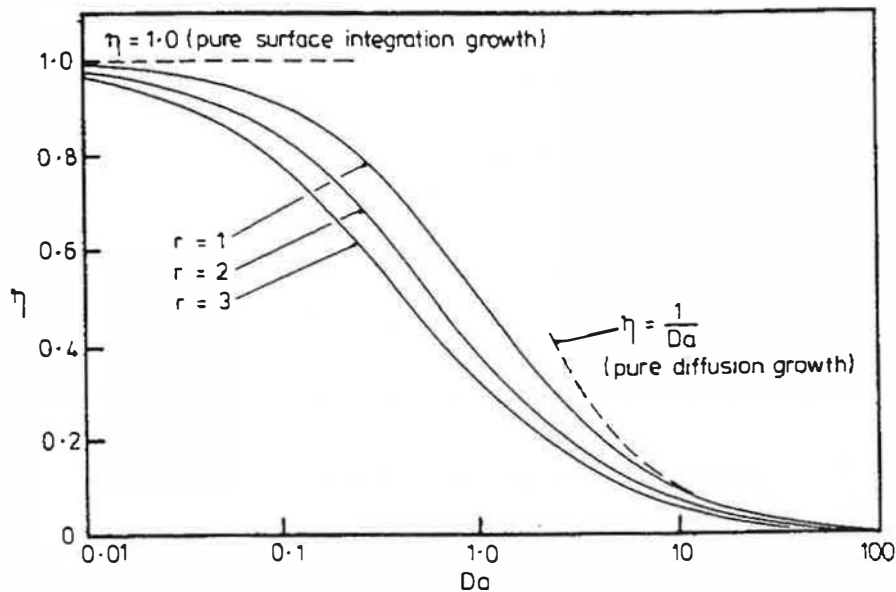


Figure 1-14

#### Facteur d'efficacité

La croissance contrôlée par la diffusion peut être influencée par la présence d'autres particules quand la distance interparticulaire est inférieure à l'épaisseur de la couche de diffusion.

Jagannathan et Wey (1981, 1982) ont défini un "effet de foule" pour expliquer l'effet de la concentration de cristaux sur la vitesse de croissance de cristaux d'AgBr. A sursaturation donnée, dans un système encombré, une particule présentera une vitesse de croissance supérieure à celle qu'elle aurait dans un système non encombré.

#### 1.2.2.2.4. Le modèle Nucleï Above Nucleï (NAN)

C'est un modèle fondé sur la cinétique. La sursaturation est considérée comme constante sur toute la surface du cristal et la limitation diffusionnelle n'est pas prise en compte. Les espèces se déplacent à la surface et rentrent en collision. Si ces collisions sont non élastiques, les espèces forment des clusters et un germe se constitue. Une fois la taille critique atteinte, la croissance se fait par des chocs non élastiques. Il y a trois types de modèles différents (Ohara et Reid (1973)).

1. La croissance mononucléaire :

Un germe critique se forme et croît à vitesse infinie:

$$G = A\sigma^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{B'}{\sigma}\right) \quad (1-34)$$

2. La croissance polynucléaire :

La surface se couvre de germes de taille critique qui ne croissent pas :

$$G = A'\sigma^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{B'}{\sigma}\right) \quad (1-35)$$

3. Le modèle Birth and Spread :

Ce modèle prend en compte la formation de germes et leur croissance:

$$G = A''\sigma^{\frac{5}{6}} \exp\left(-\frac{B''}{\sigma}\right) \quad (1-36)$$

#### 1.2.2.3. Autres processus élémentaires

Dans ce paragraphe, nous décrivons plus brièvement d'autres processus élémentaires importants tels que l'agglomération et la fragmentation.

##### 1.2.2.3.1. L'agglomération

L'agglomération est un phénomène fréquent en cristallisation. Sa vitesse intrinsèque dépend des concentrations et des tailles de cristaux à agglomérer d'une part et des conditions hydrodynamiques d'autre part. Elle induit en pratique une réduction du nombre de particules et une augmentation de leur taille moyenne. L'analyse fondamentale de ce phénomène a été faite par Smoluchowski (1917).

L'agglomération entre particules solides dépend des forces :

- d'attraction de London Van der Waals
- coulombiennes de répulsion (particules avec double couche électronique)
- d'interaction répulsives ou attractives dont l'origine est due à l'existence de couches adsorbées à la surface des particules
- hydrodynamiques, dues au drainage du liquide entre particules qui se rapprochent

Les particules s'agglomèrent suite à une collision due soit au mouvement brownien des particules, soit aux forces de cisaillement de la suspension sous agitation. Le premier mécanisme

concerne des particules de taille très faible, comme les colloïdes, alors que le second affecte les cristaux de taille supérieure au micron.

### **1.2.2.3.2. La fragmentation**

La fragmentation des cristaux est un phénomène purement mécanique dû soit aux chocs sur le mobile d'agitation et les parois, soit aux contraintes de cisaillement exercées par le liquide sur le cristal et l'agglomérat. En général, seuls des cristaux ou des agglomérats consolidés par pontage entre des cristaux de plus de 200  $\mu\text{m}$  peuvent être brisés. La vitesse intrinsèque du phénomène dépend principalement de la concentration et de la taille du cristal et de la turbulence du milieu. D'un point de vue cinétique, la fragmentation peut être décrite par des lois analogues à la germination secondaire, sans prendre en compte l'effet de la sursaturation.

### **1.2.3. Cristallisation en présence d'additifs**

La cristallisation en présence d'additifs a été largement étudiée par Bliznakov (1965) et Kern (1968).

Les additifs affectant tous les stades de la cristallisation, il est donc normal de considérer leurs effets après avoir passé en revue tous les processus. L'addition de substances à l'état de traces provoque généralement de grandes modifications des vitesses de croissance des faces et des changements de forme du cristal. L'utilisation d'additifs permet donc de contrôler les cinétiques de germination et de croissance afin d'attribuer aux cristaux les propriétés d'usage désirées. On distingue les additifs promoteurs de nucléation et les additifs qui limitent les différentes étapes de la formation du cristal. Ces deux types d'additifs agissent par des mécanismes complètement différents. Les promoteurs de germination seront décrits succinctement dans le premier paragraphe, dans la suite du texte nous nous intéresserons aux inhibiteurs de formation du cristal.

#### **1.2.3.1. Les promoteurs de germination**

Ce type d'additif agit en favorisant la germination hétérogène. Cet additif qui sert de support de germination se trouve à l'état dissous. Il augmente le nombre de noyaux formés. Ceci a pour effet d'abaisser la sursaturation du milieu et de désamorcer les phénomènes de cristallisations explosives. Les promoteurs de germination sont souvent utilisés avec des additifs limitant la croissance du cristal par adsorption à sa surface. En effet, les premiers permettent de former de petits cristaux en solution dont le développement sera ralenti par les seconds. Ce procédé est utilisé par exemple dans la modification de la cristallisation des paraffines dans les produits pétroliers (Giorgio et Kern (1985)).

#### **1.2.3.2. Equilibre et faciès de croissance**

La morphologie du cristal est représentée par l'ensemble des formes qui apparaissent sur celui-ci. La notion de faciès, quant à elle, inclut le développement relatif des faces entre elles. Ce sont les faces qui ont la croissance la plus lente qui déterminent la forme du cristal.

Le faciès d'équilibre (figure 1-15) est déterminé par les conditions d'équilibre et correspond au plus petit polyèdre convexe ayant les énergies de surface minimales d'après le théorème de

$$\text{Wulff} : \frac{\gamma_1}{h_1} = \dots = \frac{\gamma_n}{h_n}$$

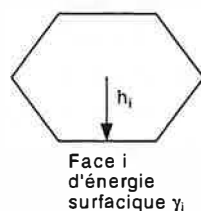


Figure 1-15

#### *Faciès d'équilibre*

La forme de croissance, quant à elle, dépend de la cinétique de croissance et est constituée uniquement des faces ayant la vitesse de croissance la plus lente. Il est possible de la modifier en ralentissant les vitesses de croissance de certaines faces, ce qui implique l'adsorption forte de solvant ou d'additifs sur ces faces. Ainsi, modifier la forme d'un cristal revient à modifier les vitesses de croissance relatives de ses différentes faces. Ces modifications peuvent être obtenues par des effets de solvant (Myerson et Saska (1990)), de température, de pH et d'additifs.

#### **1.2.3.3. Adsorption et inclusion**

Les additifs inhibiteurs de formation agissent de façon générale par adsorption sur le cristal. Néanmoins, ils peuvent aussi s'incorporer à l'intérieur de ce dernier sans que ceci soit la cause du changement de faciès. Dans la plupart des cas, l'adsorption est temporaire et réversible. Les molécules d'additif s'adsorbent et se désorbent avec une cinétique dépendant de l'énergie d'adsorption. L'incorporation est d'autant plus importante que l'additif s'adsorbe mieux et que la cinétique de croissance est grande. La molécule étrangère peut prendre la place d'une molécule du cristal. Si elle est trop encombrante, le cristal la contourne, ce qui implique des défauts dans la structure. Enfin, si la croissance est très rapide, on peut avoir des inclusions fluides.

#### **1.2.3.4. Mode d'action des additifs**

Dans ce paragraphe, nous étudierons le mode d'action des additifs limitant les phénomènes de formation du cristal. Les additifs ralentissent généralement les cinétiques de croissance en s'adsorbant sélectivement sur les sites de croissance ou en réduisant le transfert de matière vers le cristal. Les additifs affectant la croissance cristalline ont une propension à s'adsorber à la surface du cristal en suivant le modèle de Langmuir. Celui-ci n'est, en théorie, pas adapté à l'adsorption de surfactifs ioniques ou de polymères mais suffit dans la pratique.

L'adsorption d'additifs diminue en premier lieu l'aire de la face du cristal disponible pour l'adsorption de molécules de soluté. Des additifs au voisinage de la surface réduisent également la sursaturation locale, retardent la diffusion et empêchent l'agglomération.

Les additifs perdent leur efficacité quand la sursaturation augmente. En effet, le développement du cristal étant rapide, l'additif n'a plus le temps de s'adsorber. Pour une concentration en additifs donnée, il existe une sursaturation en-dessous de laquelle il n'y a plus de croissance. Botsaris et Sutwala (1976) l'ont vérifié dans le cadre de l'étude de la germination de contact du chlorate de sodium en présence de borax.

L'influence de la masse molaire de l'additif peut s'expliquer à l'aide des isothermes d'adsorption, une macromolécule s'adsorbant d'autant plus facilement que sa masse molaire est grande. Dans le cas de l'inhibition par des agents tensioactifs, il faut optimiser de nombreux facteurs, tels que l'abaissement de tension superficielle de la solution, la longueur de chaîne hydrophobe, la configuration moléculaire dans le milieu de croissance, et la concentration micellaire critique (Shor et Larson (1971)).



L'additif agit sur la germination en diminuant le nombre de cristaux. Les cristaux survivants présentent alors une taille plus grande (Khambaty et Larson (1978), Schroeder et al (1976)).

Les additifs augmentent la taille du germe critique  $r^*$  (Botsaris et Sutwala (1976)).

Dans le cas de la croissance par dislocations, le phénomène d'adsorption est plus complexe. En effet, les centres de croissance résultent d'une contribution entre plusieurs dislocations d'un même cristal. Pour que la croissance ait lieu, la distance inter-dislocations  $d$  doit vérifier :

$$d < 2\pi r^* \quad (1-37)$$

$$\text{avec } r^* = \frac{\gamma l}{\sigma k T} \quad (1-38)$$

où  $l$  est la distance entre deux unités de croissance voisines du cristal. Cependant, la présence de molécules adsorbées diminue l'énergie de surface et donc la taille critique  $r^*$  ;  $d$  peut donc devenir supérieure à  $2\pi r^*$ . Ceci se traduit par une réduction de la vitesse de croissance de la face (Davey et Mullin (1976)).

Une étude plus détaillée de l'effet des additifs sur le mécanisme de croissance a été menée par Davey (1976). Elle distingue des mécanismes différents selon que le site d'adsorption est un coin, une marche ou une face F.

On peut tirer quelques conclusions générales relatives à l'inhibition de la cristallisation par des additifs. L'adsorption d'additifs bloque manifestement des sites de croissance sur les faces du cristal. Ces additifs agissent en opposant une barrière stérique ou énergétique à une unité de croissance ou en réduisant l'aire de capture d'une face. Des études ont porté sur l'élaboration d'additifs faits sur mesure pour une action spécifique. Addadi et al (1982), au cours de la cristallisation de molécules organiques, ont montré que l'emploi d'additifs chiraux lors de la cristallisation d'un mélange racémique permet de séparer les isomères par la cinétique de leurs réactions respectives par adsorption sur des sites de chiralité similaire. Black et al (1986) ont étudié la croissance des faces  $\{012\}$  et  $\{101\}$  de cristaux de L-asparagine en présence d'acide L-glutamique. Ces additifs sur mesure qui ressemblent à la molécule de soluté s'incorporent de façon stéréosélective et modifient l'énergie de liaison avec une molécule de soluté afin que l'incorporation de cette dernière soit défavorable. Smith et Povey (1997) ont étudié l'effet de la longueur de chaîne de diglycérides d'acides gras sur la cristallisation de la trilaurine. L'effet des additifs est maximal quand leur longueur de chaîne est identique à celle de la trilaurine, les auteurs montrent qu'il existe une longueur de chaîne hydrophobe critique. L'action inhibitrice de ces acides gras est due à l'adsorption chaîne grasse-cristal. Dans ce dernier cas, la morphologie des cristaux de trilaurine n'est pas modifiée.

### **1.2.3.5.Mécanisme d'action des inhibiteurs cinétiques des hydrates**

A ce jour, il n'y a pas ou peu de publications concernant les phénomènes mis en jeu lors de l'inhibition cinétique des hydrates. Les seuls travaux portant sur la modification d'un monocristal d'hydrate par des additifs sont relatifs à l'hydrate de THF (Larsen et al (1996)).

#### **1.2.3.5.1.Compréhension des mécanismes mis en jeu à l'échelle moléculaire lors de la formation des hydrates**

Différentes méthodes et techniques ont été mises à contribution pour mieux comprendre les phénomènes se produisant à l'interface eau-gaz pendant la formation des clathrates.

Fleyfel et al (1993) ont montré par RMN l'existence de particules microscopiques d'hydrates de méthane et de propane dans la zone métastable le long de la courbe de dissociation.

La spectroscopie Raman a été récemment utilisée, elle constitue une technique très puissante. Elle permet d'étudier les propriétés de la phase hydrate afin de déterminer la structure et le taux d'occupation des cavités pour les hydrates de méthane et de dioxyde de carbone (Sum et al (1996)), pour des hydrates d'air ou d'azote (Kuhs et al (1996)). Tulk et Ripmeester (1999) ont étudié la nucléation et la croissance d'hydrates de structure I, II ou H. Subramanian et al (1999) ont utilisé la RMN et la spectroscopie Raman pour déterminer la composition d'un hydrate au fur et à mesure qu'il passe d'une structure I à une structure II.

Les simulations en dynamique moléculaire ont été largement utilisées. Baez et Clancy (1994) ont étudié les nanocristaux ainsi que les premiers stades de la croissance et de la dissociation par des simulations hors équilibre : au cours de la dissociation, les cavités du cristal situées à l'interface perdent une partie de leur structure, laissant des cages partielles. Avant fusion complète, il ne reste qu'une cavité dodécaédrique, avec un unique atome de gaz. Cette cavité persiste assez longtemps. Durant la croissance, il y a diffusion des atomes de gaz de la phase liquide vers la surface du cristal. Les molécules d'eau forment des pentagones ainsi que des trimères et des tétramères pour compléter ces cavités partielles et en former de nouvelles.

Forrisdhal et Kvamme (1996a, 1996b) ont étudié la dissociation d'hydrates de méthane de structure I en prenant différents modèles d'énergie potentielle pour l'eau et le méthane. Ils montrent que la répulsion hôte-invité assure la stabilité du réseau. Lors de cycles formation-dissociation, ils observent une hystérèse pour l'énergie interne en fonction de la température. La pression en fonction de la température montre qualitativement la même hystérèse. Celle-ci est également observée expérimentalement lors de cycles formation-dissociation. Des simulations de séparation de phases indiquent qu'il ne semble pas possible d'observer la formation de l'hydrate en l'absence de sites de germination dans l'échelle de temps d'une simulation moléculaire.

Rodger et al (1996) ont également simulé l'interface hydrate de méthane-méthane gazeux au voisinage des conditions de formation. Il apparaît que les propriétés de l'interface sont analogues à celles de l'hydrate et on observe un désordre de la couche surfacique dans la gamme de température et de pression [250,300] K et [1,100] MPa.

Au dernier congrès Natural Gas Hydrates 1999, Rodger (1999a) a montré qu'il existait un ordre résiduel lors de la fusion d'un hydrate, avec l'existence de clusters qui ont la structure de la glace ou celle de l'hydrate. Kvamme (1999) a utilisé une approche de type germination pour représenter les différents stades de formation d'un hydrate (germination et croissance).

Toute la recherche orientée vers le mécanisme de formation des hydrates laisse cependant une zone d'ombre : la germination primaire, à savoir la formation d'embryons stables. La connaissance des phénomènes à l'interface reste encore limitée. Toutes les techniques d'observation mises en oeuvre ne permettent pas encore d'établir clairement un mécanisme.

La compréhension de l'inhibition par des additifs cinétiques passe par celle des surfaces d'hydrates. Des effets tels que le désordre des protons et la diffusion de surface peuvent influencer la distribution des sites actifs à la surface et donc affecter le design optimal des inhibiteurs cinétiques.

#### **1.2.3.5.2.Hypothèses sur le mode d'action des additifs**

Il existe deux approches complémentaires qui se nourrissent l'une de l'autre pour étudier l'action de l'additif sur le cristal. La première consiste à tester en laboratoire des produits et à

mesurer leurs effets par différentes techniques. La seconde est l'étude de l'interaction additif-hydrate par modélisation moléculaire.

- **TESTS EN LABORATOIRE**

Young (1994) recense différents critères pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs :

- pic de température à la formation (la réaction est exothermique),
- vitesse de formation d'hydrates,
- volume total d'hydrates formés,
- mesure de pression différentielle en boucle ou de couple en cellule,
- bouchon en boucle ou en cellule,
- sous refroidissement à rampe de refroidissement constante,
- taille et morphologie de particules.

L'auteur estime que seuls les deux derniers critères sont indépendants de la taille et de la configuration du système et constituent des méthodes fiables d'étude.

On peut formuler quelques hypothèses relatives au mode d'action d'un additif. Un inhibiteur cinétique efficace va ralentir la formation des cristaux par exemple en ralentissant la germination et la croissance par adsorption spécifique, par blocage des centres actifs à la surface ou par gêne stérique.

Par diffusion de la lumière Yousif et al (1994) ont étudié l'action de différentes molécules. Ils montrent qu'à faibles concentrations, les alcools et les sucres sont inefficaces et agissent même comme des promoteurs de germination en favorisant le rapprochement des molécules d'eau par liaison hydrogène. Les surfactants anioniques et non ioniques augmentent de façon dramatique la vitesse de formation des hydrates en réduisant la résistance au transfert de masse. Les polymères diminuent la vitesse de formation et agissent sur la croissance et l'agglomération. Urdhal et al (1995) font la même remarque en ce qui concerne les surfactants et observent l'action inhibitrice de polymères amphiphiles.

Ledheros et al (1996) ont étudié l'action de la polyvinylpyrrolidone (PVP), de la polyvinylcaprolactame (PVCap) et d'un copolymère N-vinylpyrrolidone/N-vinylcaprolactame (VP/VC). La taille des cycles lactame latéraux de ces polymères est similaire à celle des faces pentagonales ou hexagonales des faces d'hydrates. Les cycles lactame s'adsorbent à la surface du cristal par liaison hydrogène via le groupe amide et bloqueraient la croissance par encombrement stérique. Le polymère peut ainsi bloquer les sites actifs du cristal.

Par des études spectroscopiques, (Koh et al (1996a)) suggèrent que l'adsorption de la PVP se fait plutôt par liaison hydrogène entre les groupes carbonyles du polymère et les groupes -OH sur les plans spécifiques du cristal, à la différence de la tyrosine qui s'incorpore dans les cavités d'eau maintenues par liaison hydrogène.

En étudiant l'action sur les faces de croissance d'hydrates de THF ou d'oxyde d'éthylène de différents inhibiteurs, Larsen et al (1996) concluent que les inhibiteurs s'adsorbent sur les faces cristallines déjà existantes et que cette inhibition dépend fortement des groupes latéraux du polymère. L'adsorption est forte et le squelette du polymère agit comme barrière à la formation d'hydrates à la surface de croissance. Larsen et al (1999) ont également montré que l'ajout de PVCap ou d'un terpolymère PVP/PVCap/diméthylaminoéthylméthacrylate change la morphologie de monocristaux d'hydrates d'oxyde d'éthylène jusqu'à inhiber complètement la croissance de l'hydrate. L'auteur ne précise pas de quelle manière les groupes latéraux s'adsorbent sur les cristaux.

Cependant, Englezos (1996) estime qu'il n'est pas prouvé que l'adsorption soit l'étape limitante de l'inhibition cinétique. L'auteur indique que si c'est le cas, on ignore si des forces répulsives assurant la stabilisation de l'hydrate se superposent aux forces de Van der Waals.

- **MODELISATION MOLECULAIRE**

La modélisation moléculaire est un outil utile pour comprendre l'action d'un additif inhibiteur cinétique ; Carver et al (1995,1996) ont étudié l'action de la PVP qui a la propriété de promouvoir l'ordre local des molécules d'eau. Ils étudient l'adsorption de monomères et d'oligomères de différentes tacticités sur un hydrate de structure I. L'adsorption a lieu principalement entre l'atome d'oxygène du groupement pyrrolidone et la surface de molécules d'eau, les sites d'adsorption dépendant des atomes d'hydrogène à la surface de l'hydrate. Pour un hydrate de structure II, l'inhibiteur semble aussi bloquer les sites de croissance en formant des liaisons hydrogène avec les atomes d'hydrogène pendants mais il peut également y avoir occupation des grandes cages.

Rodger (1995) a étudié les sites d'adsorption privilégiés de molécules de PVP à la surface des hydrates en l'absence de solvant. Il montre qu'il se crée des liaisons hydrogène entre les groupements carbonyle de la PVP et les hydrogènes pendants des surfaces de l'hydrate au voisinage des grandes cavités. Les interactions de Van der Waals ont un rôle secondaire mais deviennent prépondérantes quand la molécule s'insère dans les grandes cavités. L'énergie de la PVP est minimisée pour des configurations présentant le plus grand contact avec la surface.

Par des simulation moléculaires avec un monomère de PVP, Kvamme et al (1996,1997) montrent qu'il y a adsorption entre le cycle et les atomes d'hydrogène à la surface de l'hydrate, les monomères tendant à se réorienter perpendiculairement par rapport à la surface.

De nombreux travaux relatifs à l'étude par modélisation moléculaire de l'inhibition par des additifs cinétiques ont été présentés au dernier congrès Natural Gas Hydrates 1999. Freer et al (1999) ont choisi comme inhibiteur un polymère dont les groupes latéraux comprennent une liaison amide et un groupe carbonyle. Rodger (1999b) a étudié l'effet d'une PVP atactique ou isotactique de masse supérieure à 12 000 Da. Storr (1999) a étudié une famille d'inhibiteurs basés sur des sulfonates d'ammonium quaternaires pour déterminer le mécanisme d'action (modification de la structure du liquide, ou adsorption à la surface, ou modification de la surface du cristal, ou enfin modification de l'interface hydrate-eau).

#### **1.2.4. Conclusion**

L'étude des différents processus élémentaires de la cristallisation montre que ce phénomène est complexe et laisse encore des zones d'ombre, en particulier dans le traitement de la germination primaire. En outre, même si de nombreux modèles et théories ont été mis au point, l'interprétation des données expérimentales est malaisée à cause de la superposition des différents mécanismes élémentaires.

L'emploi d'additifs permet de modifier les vitesses de croissance des faces cristallines et donc la forme du cristal. Ceux-ci réduisent les cinétiques de nucléation et de croissance mais peuvent aussi avoir une action anti-agglomérante. Ils agissent de façon générale en bloquant les sites de croissance par adsorption à la surface du cristal ou en réduisant le transfert de masse vers le cristal. On recense également dans la littérature des additifs faits sur mesure pour ressembler à la molécule de soluté à cristalliser et s'incorporer dans le cristal préférentiellement à cette dernière.

Le fait que les hydrates de gaz soient stables uniquement à des pressions élevées rend les études encore plus complexes, car les moyens d'investigation sont très limités. D'autre part, il faut prendre en compte le transfert de gaz dans la phase liquide, ce qui complique encore les phénomènes.

A l'heure actuelle, on assiste à une véritable inflation de brevets relatifs à l'inhibition cinétique des hydrates pour protéger un maximum de molécules. Ces additifs cinétiques semblent s'adsorber sur les faces du cristal d'hydrate, bloquer les sites actifs et gêner stériquement l'incorporation de nouvelles molécules.

### **1.3. La cinétique de formation des hydrates**

Les laboratoires de Bishnoi et Sloan furent les premiers à étudier la cinétique de formation des hydrates de méthane au niveau macroscopique à partir de 1983. Leurs modèles ont été ensuite améliorés de façon constante par d'autres équipes de recherche.

Deux méthodes ont été utilisées pour le suivi de la cinétique : la première consiste à travailler en réacteur fermé et à suivre la baisse de pression dans un réacteur ; la seconde consiste à travailler en réacteur semi-fermé et à mesurer la consommation en gaz nécessaire pour maintenir le réacteur à pression constante.

La phase liquide et le gaz peuvent être mis en contact par bullage au fond du réacteur ou via un ciel gazeux. Certains montages sont équipés de granulomètres ou de dispositifs de diffusion de la lumière pour suivre la distribution en taille des particules au cours de la réaction.

L'étape initiale de cristallisation, à savoir la germination, reste un phénomène stochastique difficile à appréhender et à quantifier. Néanmoins, divers auteurs ont étudié l'influence de quelques paramètres sur le temps de latence.

Une fois les premiers cristaux formés différents processus propres aux phénomènes de cristallisation se superposent. Nous illustrerons notre propos par quelques modèles de la littérature consacrés à la cinétique de formation de l'hydrate de méthane. Ces modèles seront présentés par ordre chronologique.

#### **1.3.1. Le temps d'induction dans la germination - Influence de divers paramètres**

Le moment où l'on détecte la formation des hydrates – temps d'induction ou de latence - est lié à la nature du dispositif de détection, c'est à dire à l'échelle à laquelle on se place. Il sera différent si l'on utilise l'œil nu ou la diffusion de la lumière par exemple.

##### **1.3.1.1.Effet de la structure**

Sloan et Fleyfel (1991) ont étudié le temps d'induction au niveau macroscopique. Le temps d'induction pour les hydrates de méthane représente l'oscillation entre les cavités  $5^{12}$  des structures I et II qui sont en compétition. La structure I qui est la plus stable finit par l'emporter sur la structure II. A l'inverse, l'absence de temps d'induction peut être due à l'apparition immédiate d'une structure très stable.

Il faut donc prendre en considération un nouveau paramètre pour la vitesse de germination : le quotient taille de la molécule/taille de la cavité qui représente la stabilité d'une structure. Des mesures cinétiques relatives à l'hydrate de cyclopropane, molécule possédant la particularité d'occuper les grandes cavités de la structure I comme celles de la structure II, semblent valider cette hypothèse.

##### **1.3.1.2.Effet de l'agitation**

Le temps d'induction diminue si la vitesse d'agitation augmente dans un réacteur où la pression et la température sont constantes (Englezos et al (1987a), (1987b)). Une forte agitation augmente en effet le transfert de masse du gaz vers la solution.

### 1.3.1.3.Effet de l'histoire thermique de l'eau

D'après Skovborg et al (1993), le temps d'induction peut aussi être influencé par la différence entre la température du système et le point de gel à la pression du système. En effet, quand la température du système approche la température de formation de la glace, il apparaît une structure plus ordonnée qui favorise l'apparition de germes. Ceci est en accord avec l'étude de Vysniauskas et Bishnoi (1983, 1985) selon laquelle l'histoire thermique de l'eau influence le temps d'induction. Herri (1996) parvient aux mêmes conclusions en étudiant l'influence de la première formation et de la dissociation sur le temps de latence en deuxième formation : si la dissociation est totale, la solution ne présente plus d'ordre local et on a une germination primaire de Volmer. Sinon, le temps d'induction est nettement inférieur.

### 1.3.1.4.Effet de la force motrice

Le phénomène d'induction dure jusqu'à la formation de germes stables, qui ensuite, croissent.

D'après Natarajan (1994), si  $t_{eq}$  est le temps au bout duquel l'eau et le gaz sont à l'équilibre,  $t_{tb}$  le temps auquel on observe la turbidité,  $t_{ind}$  le temps d'induction au sens strict et  $t_{gwh}$  le temps nécessaire à la détection par l'œil :

$$t_{ind} = t_{tb} - t_{eq} - t_{gwh} \quad (1-39)$$

L'apparition de la turbidité étant rapide,  $t_{gwh}$  est négligeable et  $t_{ind} = t_{tb} - t_{eq}$ . La figure 1-16 représente la détermination du temps d'induction.

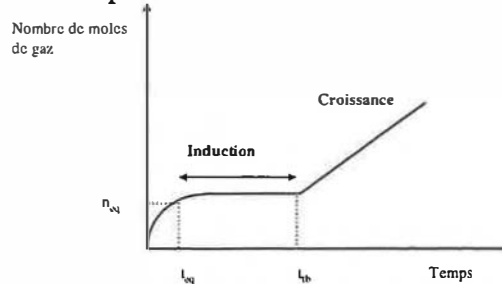


Figure 1-16

#### Détermination du temps d'induction

L'auteur représente la vitesse de croissance par une loi de puissance et obtient pour le temps d'induction l'expression suivante :

$$t_{ind} = \beta(S - 1)^{-m} \quad (1-40)$$

$S$  est le rapport de la fugacité du gaz en phase vapeur par la fugacité à l'équilibre.

Natarajan obtient pour le méthane  $\beta=311,94$  et  $m=1,21$ .

Mais le temps d'induction peut dépendre de facteurs autres que la force motrice : les hétérogénéités de surface sur les parois du réacteur ou sur l'agitateur, la présence d'impuretés et l'histoire thermique de l'eau. La modélisation de la germination au niveau moléculaire est difficile et encore mal comprise.

Tout comme Skovborg (1993), Lekvam (1995) obtient une dépendance linéaire du logarithme du temps d'induction en fonction de la force motrice  $\Delta\mu$ . Il explique les résultats de Natarajan par le fait que  $(S-1)^n$ ,  $n$  étant voisin de 1 est l'expression courante de la force motrice en cristallisation et est très voisine de  $\ln S$  ou de  $\Delta\mu$  à faible sursaturation.

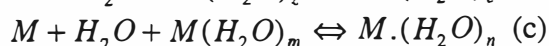
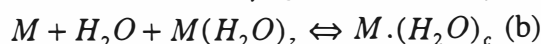
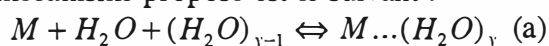
### 1.3.2. Les différents modèles cinétiques de la littérature

Nous décrirons les différents modèles cinétiques de la formation des hydrates par ordre chronologique. Ceci peut expliquer les redondances, certains auteurs reprenant des modèles pour les améliorer.

#### 1.3.2.1. Le modèle de Vysniauskas et Bishnoi (1983, 1985)

Ils utilisent un réacteur semi-fermé, agité, alimenté en gaz par un réservoir à volume variable.

La formation d'hydrates est initiée par la formation d'un germe à l'interface gaz-eau et se poursuit par la croissance. Le mécanisme proposé est le suivant :



L'équation (a) représente la formation du cluster. Le cluster parent  $(H_2O)_{y-1}$  a été formé par liaison hydrogène entre les molécules d'eau et est thermodynamiquement instable. (a) représente donc l'association physique entre le cluster et le gaz.

L'équation (b) représente la croissance du cluster jusqu'à la taille critique pour former un embryon d'hydrate thermodynamiquement métastable. Le temps nécessaire à cette formation dépend du réarrangement des molécules d'eau et de l'énergie minimale requise. Ainsi, le temps d'induction peut varier selon le degré de sous-refroidissement et d'autres paramètres cinétiques.

Enfin, l'équation (c) représente la croissance irréversible du cristal, la cinétique étant fonction de l'aire interfaciale, de la température, de la pression et du sous-refroidissement.

Le modèle cinétique semi-empirique obtenu nous donne l'expression de la vitesse suivante :

$$r = A a_s \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{\Delta T}\right) \exp\left(-\frac{a}{\Delta T^b}\right) P^\gamma \quad (1-41)$$

$\Delta E_a$  étant l'énergie d'activation de la réaction et  $a_s$  l'aire interfaciale totale eau-gaz,  $\Delta T$  le sous refroidissement,  $P$  la pression.  $a$ ,  $A$ ,  $b$  et  $\gamma$  sont des constantes.

#### 1.3.2.2. Le modèle d'Englezos et al (1987 a et b)

Englezos reprend le modèle semi-empirique de Vysniauskas et Bishnoi. Ce modèle possède un seul paramètre ajustable qui représente la constante de vitesse pour la croissance des particules d'hydrate. Le montage est le même que celui de Vysniauskas et Bishnoi.

Englezos et al reprennent l'approche de Karpinsky (1980) pour la cristallisation qui se décompose en deux étapes :

- diffusion du gaz vers l'interface cristal-liquide ( $k_d$ ),
- processus d'adsorption à l'interface et stabilisation du réseau d'eau structurée ( $k_r$ ).

La vitesse de réaction globale est donnée par :

$$R_y(t) = 4\pi k_g M_2 (f - f_{eq}) \quad (1-42)$$

$$\text{avec } \frac{1}{k_g} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d}$$

$M_2$  est le moment d'ordre 2 de la distribution,  $f$  la fugacité du gaz à la pression de travail et  $f_{eq}$  la fugacité à l'équilibre.

$$\text{On a donc : } R_y(t) = K(f - f_{eq}) \quad (1-43)$$

La réaction est supposée homogène et les particules d'hydrate distribuées uniformément dans la phase liquide. En régime permanent, le bilan de matière dans une tranche d'épaisseur  $dy$  de film d'eau autour de l'hydrate s'écrit :

$$D \frac{d^2 c}{dy^2} = K(f - f_{eq}) \quad (1-44)$$

où  $c$  est la concentration du gaz dans l'eau,  $D$  la diffusivité du gaz dans l'eau. Si  $H$  désigne la constante de Henry et  $c_{wo}$  la concentration initiale en molécules d'eau, on a :  $c = \frac{c_{wo} f}{H}$ .

Si on pose :  $Y = f - f_{eq}$  et  $D^* = \frac{D c_{wo}}{H}$ , on a :

$$D^* \frac{d^2 Y}{dy^2} = KY \quad (1-45)$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

- en  $y = 0$ ,  $Y = f_g - f_{eq}$ ,
- en  $y = y_L$ ,  $Y = f_b - f_{eq}$ .

$y_L$  désigne l'épaisseur du film,  $f_b$  la fugacité du gaz au sein de la phase liquide et  $f_g$  la fugacité du gaz au sein de la phase gazeuse, on obtient :

$$f = f_{eq} + \left( (f_g - f_{eq}) \sinh \left( \gamma \left( 1 - \frac{y}{y_L} \right) \right) + (f_b - f_{eq}) \sinh \left( \frac{\gamma y}{y_L} \right) \right) \frac{1}{\sinh \gamma} \quad (1-46)$$

$\gamma$  est le nombre de Hatta et quantifie la réaction par rapport à la diffusion par :

$$\gamma = y_L \sqrt{\frac{4\pi k_g \mu_2}{D^*}} \quad (1-47)$$

Le flux à l'interface est donné par :

$$J(y=0) = -D \left( \frac{dc}{dy} \right)_{y=0} = -D^* \left( \frac{dY}{dy} \right)_{y=0} \quad (1-48)$$

La vitesse à laquelle le gaz est transporté dans la phase liquide est donnée par :

$$\frac{dn}{dt} = J(y=0) \cdot a, \quad a \text{ étant l'interface gaz-liquide}$$

D'où :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D^* \gamma a}{y_L} \frac{\left( (f_g - f_{eq}) \cosh \gamma - (f_b - f_{eq}) \right)}{\sinh \gamma} \quad (1-49)$$

Et par le bilan de matière :

$$\frac{dc_b}{dt} = -D^* a \left( \frac{dY}{dy} \right)_{y_L} - 4\pi k_g \mu_2 (f_b - f_{eq}) \quad (1-50)$$



D'où :

$$\frac{df_b}{dt} = \frac{HD^* \gamma a}{c_{wo} y_L \sinh \gamma} \left( (f_g - f_{eq}) - (f_b - f_{eq}) \cosh \gamma \right) - \frac{4\pi k_g \mu_2 H (f_b - f_{eq})}{c_{wo}} \quad (1-51)$$

Les hypothèses relatives au processus de cristallisation sont les suivantes :

- la vitesse de croissance linéaire est indépendante de la taille du cristal,
- les nouveaux cristaux naissent avec une taille pratiquement nulle,
- la vitesse de germination secondaire est proportionnelle au moment d'ordre deux de la distribution.

La vitesse linéaire de croissance moyenne est donnée par :

$$G_{avg} = \frac{1}{L} \left( \int_0^{y_L} \left( \frac{dr}{dt} \right) dy + \left( \frac{dr}{dt} \right)_b (L - y_L) \right) \quad (1-52)$$

$$\text{Avec } \frac{dr}{dt} = \frac{k_g M (f - f_{eq})}{\rho}$$

où L est la distance entre l'interface gaz-liquide et le fond du réacteur et M la masse moléculaire de l'hydrate.

D'où :

$$G_{avg} = \frac{k_g M}{\rho} \left( y_L \frac{(f_g + f_b - 2f_{eq})(\cosh \gamma - 1)}{\gamma \sinh \gamma} + (L - y_L)(f_b - f_{eq}) \right) \quad (1-53)$$

$$a y_L = \frac{Da}{k_L a}$$

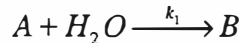
A partir de 400 rpm,  $k_g$  reste constant, ce qui implique que la résistance au transfert de masse dans l'eau a été éliminée. Dans ce cas, l'auteur conclut que la réaction se fait alors en régime cinétique ( $k_d \gg k_r$ ), l'intégration des molécules de gaz dans le cristal devient l'étape limitante.

### 1.3.2.3. Le modèle de Sloan (1990)

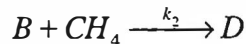
Sloan propose quatre étapes pour la formation d'hydrates à l'interface gaz-liquide-solide.

1. Les molécules d'eau diffusent vers la surface du nucleus A. Cette étape offre une résistance au transfert négligeable.
2. Les molécules d'eau s'adsorbent sur la cage et se réorientent pour former une cage partielle B.

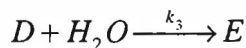
Cette étape est une réaction physique du premier ordre :



3. Le méthane est adsorbé sur la cage partielle B à partir de l'interface gaz-liquide pour former une entité C. Les liaisons de la molécule d'eau se réorientent immédiatement sous l'action des forces de Van der Waals entre la molécule hôte et la cage partielle. La molécule de méthane adsorbée sur la cage forme le composé D avec la stoechiométrie suivante :



4. Les molécules d'eau diffusent vers D sans résistance aucune. La cage partielle est refermée pour donner E :



Les réactions ayant lieu en présence de beaucoup d'eau, on considère la concentration en eau constante. Ceci est valable aussi pour la concentration en méthane, puisque l'interface gaz-liquide est riche en méthane. Ce modèle ne considère pas le transfert du gaz vers l'interface.

On obtient :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (1-54)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (1-55)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[B] - k_3[D] \quad (1-56)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_3[D] - k_1[E] \quad (1-57)$$

La résolution de ce système conduit à :

$$[E] = a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_2 t} + a_3 e^{-k_3 t} + a_4 e^{-k_1 t} \quad (1-58)$$

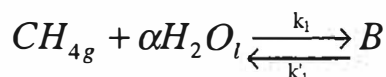
Le modèle conduit cependant à une énergie d'activation négligeable. Ceci est en contradiction avec les résultats de Vysniauskas et Bishnoi qui confirment l'idée intuitive selon laquelle la formation d'hydrates est favorisée à basse température.

#### 1.3.2.4. Le modèle de Polidori (1991)

Polidori reprend le mécanisme de Sloan à ceci près qu'elle prend en compte le transfert de masse et l'agitation. Néanmoins, elle ne considère que la croissance des cristaux.

Si l'agitation est efficace, le mécanisme est décomposé en quatre étapes :

1. Solvatation du gaz :

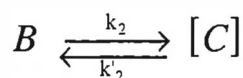


$$r_1 = ak_1 f_g \left( 1 - \frac{[B]}{K_1 f_g} \right) = ak_1 (f_g - f_{eq}) \quad (1-59)$$

$$\text{où } K_1 = \frac{k_1}{k'_1}$$

Le transfert se fait via l'interface gaz-liquide a. Une fois solvatée, la molécule de gaz est entourée par  $\alpha$  molécules d'eau.

2. La molécule solvatée à l'interface gaz-liquide est transférée à l'interface liquide-solide de surface s. Le coefficient de diffusion du méthane solvaté à travers la couche de diffusion d'épaisseur Y est  $D_1$ .



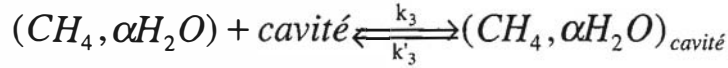
C s'écrit :  $(CH_4, \alpha H_2 O)_s$ .

$$r_2 = \frac{ak_2}{Y} ([B] - [C]) = \frac{sk'_2}{Y} ([B] - [C]) \quad (1-60)$$

ou bien :

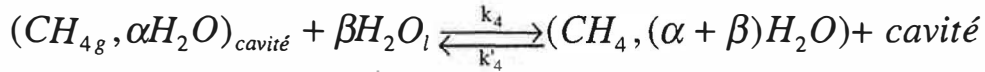
$$r_2 = \frac{aK_1k_2}{Y}(f_g - f_{eq}) = \frac{sK_1k_2'}{Y}(f_g - f_{eq}) \quad (1-61)$$

3. La molécule de gaz solvatée s'incorpore dans un site :



$$r_3 = \frac{sK_1k_3}{1 + K_1K_3f_{eq}}(f_g - f_{eq}) \quad (1-62)$$

4. La cavité partielle se referme grâce à des molécules d'eau du milieu pour donner un nouveau site.

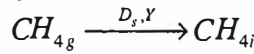


$$r_4 = sk_4K_1K_4 \left( \frac{f_g - f_{eq}}{1 + K_1K_3f_g} f_g - f_{eq} \right) \quad (1-63)$$

Si l'agitation n'est pas efficace, il se forme à l'interface eau-gaz une couche d'hydrates surnageante d'épaisseur  $Y$  et de surface  $a_{gs}$  qui croît par le bas.

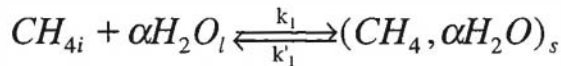
Le mécanisme alors proposé est divisé en quatre étapes :

1. Diffusion du gaz à travers la couche d'hydrates avec un coefficient de diffusion  $D_s$  :



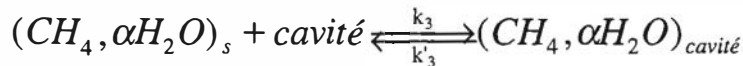
$$r_1 = a_{gs} \frac{D_s}{Y} (f_g - f_{eq}) \quad (1-64)$$

2. Solvatation du méthane en phase liquide au voisinage de la surface liquide-solide :



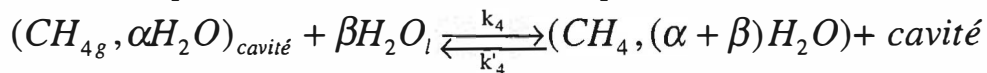
$$r_2 = a_{gs}k_1(f_g - f_{eq}) \quad (1-65)$$

3. La molécule de gaz solvatée s'incorpore dans un site :



$$r_3 = \frac{sK_1k_3}{1 + K_1K_3f_{eq}}(f_g - f_{eq}) \quad (1-66)$$

4. La cavité est fermée par les molécules d'eau du milieu pour libérer un nouveau site :



$$r_4 = sk_4K_1K_4 \left( \frac{f_g - f_{eq}}{1 + K_1K_3f_g} f_g - f_{eq} \right) \quad (1-67)$$

Dans les deux cas, les étapes 3 et 4 sont identiques à celles du mécanisme de Sloan.

Polidori a mis au point un protocole opératoire qui lui permet d'étudier l'influence de la pression à surface de particules constantes. Elle débute le test cinétique lors de l'apparition des

premiers cristaux ( $t=0$ ) à une pression et une température de référence ( $P_{ref}$ ,  $T_{ref}$ ). Le système évolue à cette pression et cette température pendant une durée  $t_1$ . A  $t_1$ , la surface totale de particules est supposée identique pour chaque expérience compte tenu que ( $P_{ref}$ ,  $T_{ref}$ ) et la durée  $t_1$  du test sont les mêmes. La pression expérimentale est augmentée à la valeur  $P_{test}$  à  $T_{ref}$  constante. Le système évolue jusqu'à la fin du test cinétique.

Dans le cas d'une agitation efficace, à surface totale de particules constante, Polidori constate que la vitesse de consommation est une fonction affine de la fugacité du gaz. Ceci est compatible avec les étapes 1, 2 ou 3. Mais la vitesse de consommation diminuant au bout d'un certain temps, l'étape de solvation 1 ne peut être limitante ; la vitesse serait en effet constante et proportionnelle à  $a(f_g - f_{eq})$ . La vitesse de consommation augmentant expérimentalement avec l'agitation, l'étape 3 ne peut être limitante car  $r_3$  est indépendante de l'agitation. L'étape de diffusion de l'interface gaz-liquide vers l'interface liquide-cristal est alors limitante. Herri (1996) montre que cette conclusion est erronée, puisque l'étape de solvation peut justement être limitante, la diminution de la vitesse s'expliquant alors par une décroissance de l'interface gaz-liquide à cause des grosses particules surnageantes.

Dans le cas d'une agitation non efficace, la vitesse est expérimentalement proportionnelle à la fugacité, ce qui est compatible avec les étapes 1, 2 ou 3. Par ailleurs, Polidori montre que dans le cas d'une diffusion limitante, l'avancement de la réaction en fonction du temps suit une loi parabolique, ce qui est compatible avec les résultats expérimentaux.

### 1.3.2.5. Le modèle de Skovborg (Skovborg (1993), Skovborg et Rasmussen (1994))

Les auteurs analysent le modèle d'Englezos et al (1987a, 1987b) et proposent un modèle plus simple qui rend mieux compte des données expérimentales. En effet, la consommation en gaz mesurée expérimentalement est plus faible que celle donnée par le modèle d'Englezos. Ceci peut être dû au fait que les particules d'hydrate formées limitent dans la réalité le transfert gaz-liquide. Par ailleurs, la vitesse du modèle d'Englezos est proportionnelle au moment d'ordre deux de la distribution c'est à dire à la surface totale de particules. La valeur de  $k_L$  mesurée par Englezos et al a été mesurée dans des conditions sans hydrates, or il est possible que ces derniers l'affectent de manière non négligeable. Enfin, la vitesse prédite dépend fortement du nombre de moles de gaz incorporées avant la formation d'hydrates qu'il faut déterminer avec précision.

Le modèle de Skovborg et al est fondé sur les hypothèses suivantes :

- au sein de la phase liquide, il existe un équilibre entre les particules d'hydrates, l'eau liquide et le gaz dissous,
- à l'interface entre l'eau et le gaz, les deux phases sont en équilibre,
- le gaz est transporté de l'interface gaz-liquide au sein de la phase liquide par la théorie du simple film.

La vitesse de transfert de matière et donc la consommation globale de gaz peut alors être décrite par l'équation :

$$\frac{dn}{dt} = k_L a c_{wo} (x_{int} - x_b) \quad (1-68)$$

où  $x_{int}$  est la fraction molaire de gaz dans la phase aqueuse à l'interface eau-gaz en équilibre avec la phase gazeuse à T et P constantes et  $x_b$  est la fraction molaire de gaz au sein de la phase liquide en équilibre avec la phase hydrate à T et P constantes. Skovborg et al utilisent le modèle de Munck (1988) pour décrire la phase hydrate.

La valeur de  $a$  est celle déterminée par Englezos et al, mais les valeurs de  $k_L$  sont déterminées à partir des mesures cinétiques réalisées par Skovborg et al dans leur dispositif expérimental.

Skovborg et al montrent que le bilan de population fondé sur la cristallisation peut être remplacé par une relation simple entre la surface totale de particules et la quantité de gaz consommée. Le transfert de masse de la phase gazeuse vers la phase liquide est l'étape limitante dans le processus global.

Ce modèle simplifié donne de bons résultats, Tohidi et al (1996) ont d'ailleurs montré qu'il s'applique bien à la formation d'hydrates de structure H à partir de méthane et de méthylcyclohexane. Cependant, il ne permet pas de rendre compte de la diminution de la vitesse au bout d'un certain temps de réaction, le crémage des particules n'étant pas considéré. En outre, Bylov (1996) a montré que le transfert de masse gaz-liquide est l'étape limitante uniquement à forte force motrice. A faible force motrice, c'est plutôt l'intégration des molécules de gaz dans le cristal qui est l'étape limitante.

### 1.3.2.6. Le modèle de Herri (Herri (1996))

Herri a étudié la formation des hydrates de méthane dans un réacteur agité semi-fermé à température et pression constantes, équipé d'un dispositif de mesure de turbidité de la suspension in situ. A partir des mesures de turbidité et connaissant l'indice de réfraction des particules, il est possible de déterminer le nombre de particules et leur distribution en taille. Il propose ensuite une modélisation des processus élémentaires de la cristallisation et examine l'influence de divers additifs, tels que la PVP, le sable de Fontainebleau et le chlorure de potassium.

Le modèle de Herri prend en compte les processus suivants :

1. absorption du gaz à l'interface gaz-liquide,
2. germination primaire à partir de la solution sursaturée,
3. croissance,
4. germination secondaire,
5. agglomération.

La germination primaire, la germination secondaire et la fragmentation sont modélisées par des lois conformes à la bibliographie.

#### •Croissance :

La vitesse linéaire de croissance est supposée indépendante de la taille des particules et est rendue par :

$$G = k_g (c - c_{eq}) \quad (1-69)$$

#### •Agglomération :

La loi décrivant les phénomènes d'agglomération utilisée est :

$$\frac{dM_j}{dt} = \frac{K}{2} \bar{R}^j M_0^2 - K M_j M_0 \quad (1-70)$$

$K$  est le noyau d'agglomération supposé indépendant de la taille des particules,  $\bar{R}$  est le rayon moyen de la distribution et  $M_j$  le moment d'ordre  $j$  de la distribution.

Le bilan de population s'écrit :

$$\frac{\partial f(R)}{\partial t} + G \frac{\partial f(R)}{Rt} = B_I + B_{II} + A_g \quad (1-71)$$

$A_g$  est le flux de particules créées par agglomération,  $G$  est la vitesse de croissance,  $B_I$  est la vitesse de germination primaire et  $B_{II}$  est la vitesse de germination secondaire.

Le bilan pour le soluté s'écrit :

$$\frac{dc}{dt} = k_L a(c_{ext} - c) - \frac{1}{v_m} \int_0^\infty \frac{4\pi}{3} R^3 \left( \frac{\partial f(R)}{\partial t} \right) dR \quad (1-72)$$

où  $v_m$  est le volume molaire de l'hydrate.

La résolution numérique du système se fait par la méthode des moments.

Après résolution numérique, Herri donne un certain nombre de conclusions vérifiées expérimentalement :

- lorsque l'exposant de la loi de puissance pour la nucléation secondaire de type catalytique

$b$  est égal à 1, le rayon moyen reste constant au cours du temps et est égal à  $\sqrt[3]{\frac{k_g}{2k_2}}$ . Cette relation

est typique du cristalliseur MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal).

- La fragmentation permet d'expliquer l'allure des courbes expérimentales à forte vitesse d'agitation : la fragmentation ne modifie pas en effet le nombre initial de particules ni le rayon moyen initial. Elle explique le fait que le rayon moyen augmente de moins en moins vite, voire diminue lorsque la fragmentation (c'est à dire  $k_3$ ) augmente.

- L'agglomération permet de rendre compte de l'allure des courbes expérimentales à faible vitesse d'agitation : le rayon moyen augmente plus vite avec le temps. Le nombre de particules augmente de moins en moins vite, reste constant et voire diminue au cours du temps.

- Herri montre que l'absorption du gaz dans l'eau est l'étape limitante et ceci quelle que soit l'agitation. Comme dans le modèle de Skovborg, la vitesse est donnée par :

$$r = k_L a(c_{ext} - c_{eq}) \quad (1-73)$$

$c_{ext}$  et  $c_{eq}$  sont les concentrations à l'interface gaz-liquide et à l'équilibre. Les valeurs de  $k_L a$  ont été mesurées à différentes vitesses d'agitation.

- L'accord entre les vitesses expérimentale et calculée est très bon pour une vitesse d'agitation supérieure à 400 rpm : dans ce cas le transfert est donc l'étape limitante. Ce n'est pas le cas aux faibles vitesses d'agitation.

Le fait de considérer l'absorption comme l'étape limitante permet d'expliquer la décroissance de la vitesse en fonction du temps au bout d'une certaine durée d'expérience. La couche d'hydrates surnageante à l'interface eau-gaz diminue l'aire interfaciale  $a$  et donc la vitesse.

En conclusion, ce modèle rejoint l'interprétation de Skovborg dans la mesure où l'étape limitante est l'absorption du méthane. La principale source de nouveaux cristaux est la germination secondaire, d'origine catalytique ou due à la fragmentation, cette dernière intervenant à grande vitesse d'agitation. Le crémage, quant à lui, permet d'expliquer la décroissance de la vitesse d'absorption une fois les hydrates formés en quantité suffisante pour affecter le transfert à l'interface gaz-liquide.

### **1.3.3. Conclusion**

De nombreux modèles relatifs à la cinétique de formation des hydrates ont donc été élaborés. La germination primaire ne peut être contrôlée et est considérée comme un phénomène stochastique. Il semble que l'étape limitante de la formation d'hydrates soit le transfert de matière du gaz vers la solution, la source principale de cristaux étant la germination secondaire.

## 1.4. La turbidimétrie

Le but de ce paragraphe est de décrire la méthode utilisée dans notre dispositif expérimental pour déterminer la distribution en taille de particules d'une suspension d'hydrates à partir de données de turbidité.

Les mesures d'extinction d'une lumière UV-visible à travers une suspension de particules permettent de calculer la distribution en taille des particules (Kerker (1969)).

La méthode proposée est fondée sur des techniques d'inversion de matrices appliquées dans les domaines de la physique et des statistiques.

Cette technique a été utilisée avec succès par Eliçabe et Garcia-Rubbio (1988) dans le cas de latex.

Dans une première partie, nous présenterons la théorie de Mie pour la diffusion de la lumière puis, nous expliciterons le calcul matriciel à l'origine de l'obtention de la granulométrie pour des mesures de turbidité.

### 1.4.1. Théorie de Mie

#### 1.4.1.1. Calculs

Mie a résolu les équations de Maxwell avec les hypothèses suivantes :

- la lumière incidente est une onde plane monochromatique,
- la particule est sphérique de diamètre  $D$ , elle est homogène et isotrope,
- le milieu est transparent et ne présente pas d'absorption,
- une particule recevant une onde plane  $u_0$  diffuse une onde sphérique explicitée mathématiquement par :

$$u = \frac{u_0}{ikr} e^{-ikr} S(\theta, \varphi) \quad (1-74)$$

où  $k$  est le module du vecteur d'onde,  $(r, \theta, \varphi)$  sont les coordonnées sphériques d'un point de l'espace et  $S$  est une fonction complexe de  $\theta$  et  $\varphi$ .

La présence de la particule entraîne un phénomène d'extinction  $Q_{ext}$  et si les particules absorbent la lumière, il faut considérer un coefficient  $Q_{abs}$  qui s'ajoute au coefficient de diffusion pure  $Q_{sca}$  de sorte qu'on a la relation :

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs} \quad (1-75)$$

L'approche de Mie permet le calcul explicite de  $Q_{ext}$  et  $Q_{sca}$  à partir des équations de Maxwell :

$$Q_{ext} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [Re(a_n + b_n)] \quad (1-76)$$

$$Q_{sca} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [a_n^2 + b_n^2] \quad (1-77)$$

où  $a_n$  et  $b_n$  sont des coefficients complexes qui apparaissent dans la résolution de Mie, lors de la prise en compte des conditions aux limites. Ils sont de la forme :



$$a_n = \frac{\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)\psi'_n(\alpha)}{\psi'_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)} \quad (1-78)$$

$$b_n = \frac{m\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - \psi_n(\beta)\psi'_n(\alpha)}{m\psi'_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - \psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)} \quad (1-79)$$

où  $\alpha$  est une taille de particule adimensionnelle et  $m$  l'indice de réfraction relatif (rapport de l'indice de réfraction de la particule par l'indice de réfraction du milieu) :

$$\alpha = \frac{\pi D}{\lambda} \text{ et } \beta = m\alpha$$

$\psi_n$  et  $\zeta_n$  sont les fonctions de Ricatti-Bessel,  $\psi'_n$  et  $\zeta'_n$  sont les dérivées respectives de  $\psi_n$  et  $\zeta_n$ .

La valeur de l'indice de réfraction de l'hydrate de méthane ne figurant pas dans la littérature a été calculée à partir de la structure cristallographique et des polarisabilités électroniques de l'eau et du méthane par Herri (1996).

#### 1.4.1.2. Approximation pour le facteur d'efficacité de diffusion

On utilise l'approximation de Van de Hulst (1957), valable pour  $\alpha > 25$  et  $1 < m < 1,25$  ;  $m$  étant le rapport de l'indice de réfraction des particules par celui de l'eau.

Si la particule n'est pas adsorbante, on obtient :

$$Q_{sca} = 2 - \frac{4}{\rho} \sin \rho + \frac{4}{\rho^2} (1 - \cos \rho) \text{ avec } \rho = 2\alpha(m-1) \quad (1-80)$$

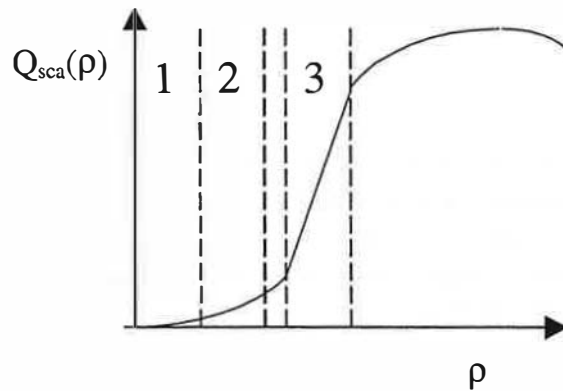


Figure 1-17

#### Les différents domaines d'approximation

La figure 1-17 montre les évolutions du coefficient de diffusion en fonction de la variable adimensionnelle  $\rho$ . La partie de la courbe située avant le premier maximum se décompose en trois zones pour lesquelles l'expression du coefficient de diffusion peut être simplifiée. En augmentant la taille adimensionnelle  $\alpha$ , on rencontre successivement les trois domaines suivants :

$$I : \text{domaine de Rayleigh} : Q_{sca} = \frac{32}{27} (m-1)^2 \alpha^4 \quad (1-81)$$

$$2 : \text{domaine de Gans} : Q_{sca} = 2(m-1)^2 \alpha^2 \quad (1-82)$$

3 : domaine de linéarité

### 1.4.1.3. Lien avec la turbidité

#### 1.4.1.3.1. Turbidité d'une solution

La turbidité  $\tau_\lambda$ , à la longueur d'onde  $\lambda$ , est la mesure de l'atténuation lumineuse par des particules en suspension. Elle est définie par :

$$\tau_\lambda = \frac{1}{L} \ln \frac{I_0}{I_L} \quad (1-83)$$

où  $I_0$  est l'intensité incidente,  $I_L$  l'intensité transmise à la distance  $L$ ,  $L$  étant le chemin optique.

Pour des suspensions monodisperses :

$$\tau_\lambda = N \pi \frac{D^2}{4} Q_{sca}(\lambda, D, m) \quad (1-84)$$

où  $D$  est le diamètre de la particule et  $N$  le nombre de particules par unité de volume.

Pour des suspensions polydisperses, la fonction  $f$  est la densité de population de particules par unité de volume et on a :

$$\tau_\lambda = \frac{\pi}{4} \int_0^\infty Q_{sca}(\lambda, D, m) D^2 f(D) dD \quad (1-85)$$

#### 1.4.1.3.2. Les différentes réponses turbidimétriques dans chacun des domaines

• **Domaine de Rayleigh :**

$$\tau_\lambda = \frac{8}{27} \pi^5 (m-1)^2 \frac{1}{\lambda^4} \int_0^\infty f(D) D^6 dD \quad (1-86)$$

La réponse est proportionnelle au moment d'ordre 6 de la distribution granulométrique.

• **Domaine de Gans :**

$$\tau_\lambda = \frac{\pi^3}{2} (m-1)^2 \frac{1}{\lambda^2} \int_0^\infty f(D) D^4 dD \quad (1-87)$$

La réponse est proportionnelle au moment d'ordre 4 de la distribution.

• **Domaine linéaire :**

$$\tau_\lambda = b \frac{\pi}{4} \int_0^\infty f(D) D^2 dD + a \frac{\pi^2}{4} (m-1) \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty f(D) D^3 dD \quad (1-88)$$

Lorsque les particules ont une taille qui leur permet d'entrer dans le domaine de linéarité, le tracé de  $\tau_\lambda$  en fonction de  $\frac{1}{\lambda}$  permet d'obtenir les moments d'ordre 2 et 3 de la distribution. Ces

moments sont respectivement proportionnels à la surface et au volume de particules. On peut alors calculer un volume et un diamètre moyens de particules.

Pour l'hydrate de méthane, le domaine de Gans s'élargit au fur et à mesure que la longueur d'onde augmente. Notre dispositif permet des mesures de turbidité entre 350 et 750 nm. A 350 nm, toutes les particules de taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$  se trouvent dans le domaine de Gans ; les caractéristiques de la distribution ne pourront donc pas être calculées en détail. Pour des tailles de particules inférieures à 10  $\mu\text{m}$ , il faudrait pouvoir mesurer la turbidité à des longueurs d'onde inférieures à 350 nm.

### 1.4.2. Obtention de la granulométrie à partir du spectre de turbidité

Le principe consiste à relier l'extinction d'un signal à différentes longueurs d'onde à des tailles de particules.

#### 1.4.2.1. Calcul matriciel

Pour chacune des M longueurs d'onde comprises entre 350 et 750 nm, la turbidité s'écrit :

$$\tau_{\lambda} = \frac{\pi}{4} \int_0^{\infty} Q_{sca}(\lambda, D, m) D^2 f(D) dD \quad (1-89)$$

On a affaire à une équation intégrale de Fredholm de première espèce de noyau  $Q_{sca}(\lambda, D, m) D^2$ .

On définit un vecteur turbidité :

$$T_M = (\tau_{\lambda_1}, \tau_{\lambda_2}, \dots, \tau_{\lambda_M}) \quad (1-90)$$

On suppose que les particules sont de taille comprise entre  $D_{\min}$  et  $D_{\max}$ . Cet intervalle de taille est discrétisé en N-1 intervalles, on a :

$$\forall j \text{ de } 1 \text{ à } M, \tau_{\lambda_j} = \sum_{i=1}^N a_{ij} f(D_i)$$

$$\forall i \text{ de } 1 \text{ à } N, D_i = D_{\min} + \frac{D_{\max} - D_{\min}}{N-1} (i-1) \quad (1-91)$$

$$a_{ij} = \frac{\pi}{4} C_{sca}(\lambda_j, D_i, m) D_i^2 \frac{D_{\max} - D_{\min}}{N-1}$$

On obtient donc le système matriciel suivant :

$$T_M = Af + err \quad (1-92)$$

avec  $A = (a_{ij})_{i \text{ de } 1 \text{ à } N, j \text{ de } 1 \text{ à } M}$

$$\text{et } f = \begin{pmatrix} f(D_1) \\ f(D_2) \\ \vdots \\ f(D_N) \end{pmatrix}$$

err désigne les erreurs expérimentales et de discrétisation.

A étant mal conditionnée, résoudre cette équation matricielle connaissant  $T_M$  pour en déduire la granulométrie va induire de grandes erreurs sur  $f$ .

#### 1.4.2.2. Résolution mathématique de l'équation matricielle (Eliçabe et Garcia-Rubbio (1988), Herri (1996))

Nous cherchons une solution par la méthode des moindres carrés, nous minimisons donc l'écart  $\left| A\hat{f} - T_M \right|^2$ , avec  $\hat{f} = (A' A)^{-1} A' T_M$ .

Afin de minimiser l'erreur lors de l'inversion de  $A$ , nous introduisons  $q(\hat{f})$ , fonction scalaire qui contient des informations relatives à la distribution  $f$  (par exemple des contraintes de lissage ou des contraintes de forme). Nous cherchons alors :

$$\min_{\hat{f}} \left\{ \left| A\hat{f} - T_M \right|^2 + \gamma q(\hat{f}) \right\}, \gamma \text{ étant un réel positif ajustant l'effet de } q(\hat{f}) \text{ sur la solution finale.}$$

Dans le cas particulier d'une contrainte de lissage, la fonction  $q(\hat{f})$  peut s'exprimer :  $q(\hat{f}) = \hat{f}' H f$ , avec  $H = K' K$ ,  $K$  étant une matrice symétrique.

Si nous ne forçons pas la distribution  $f$  à être nulle aux bornes de l'intervalle granulométrique considéré, nous avons différentes expressions de la matrice  $K$  selon que nous exprimons la contrainte  $q(\hat{f})$  sur les deuxièmes, troisièmes ou quatrièmes différences.

Nous pouvons finalement calculer  $\hat{f}$  par :

$$\hat{f} = (A' A + \gamma H)^{-1} A' T_M \quad (1-93)$$

##### •Influence de la contrainte $\gamma$

A partir du spectre de turbidités expérimental, nous pouvons calculer les distributions en taille des particules. Puis à partir des distributions en taille ainsi calculées, nous calculons le spectre des turbidités théoriques correspondant que nous pouvons comparer au spectre des turbidités expérimental.

Si  $\gamma$  est très petit ( $10^{-30}$  à  $10^{-26}$ ), le calcul est effectué sans contrainte. L'écart entre les turbidités expérimentales et théoriques est minimal mais l'erreur sur le lissage est maximale.

Si  $\gamma$  est très grand ( $10^{-1}$ ), on obtient au contraire une distribution granulométrique la plus lisse possible mais l'écart entre les turbidités expérimentales et théoriques est maximal.

Dans la pratique, les valeurs de  $\gamma$  comprises entre  $10^{-16}$  et  $10^{-20}$  permettent de faire un compromis c'est à dire d'avoir des distributions granulométriques lisses en minimisant l'écart entre les turbidités expérimentales et théoriques.

#### 1.4.3. Conclusion

A l'aide de la théorie de Mie, la mesure de la turbidité d'une suspension permet le calcul de la distribution des particules. Celles-ci doivent cependant avoir une taille qui leur permet d'entrer dans le domaine de linéarité dans l'intervalle de longueurs d'onde considéré. La résolution de l'équation intégrale de Fredholm de première espèce est lourde et fait appel à de nombreuses subtilités d'analyse numérique en introduisant divers paramètres. Toutes ces modalités de calcul ne sont pas forcément dévoilées en détail par les industriels fournisseurs de granulomètres.







<b>2. CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES COPOLYMÈRES AA - AMPS</b>	<b>49</b>
2.1. DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION DES COPOLYMÈRES .....	51
2.2. MESURE DE L'INCRÉMENT D'INDICE DE RÉFRACTION DES SOLUTIONS.....	51
2.2.1. Préparation des échantillons et appareillage .....	51
2.2.2. Résultats .....	52
2.3. DÉTERMINATION DES MASSES MOLÉCULAIRES MOYENNES.....	56
2.3.1. Diffusion de la lumière aux petits angles (LALLS) .....	56
2.3.2. Couplage SEC – MALLS.....	57
2.4. MESURE DE L'INDICE DE RÉFRACTION DES SOLUTIONS.....	61
2.5. CONCLUSION.....	62
<b>3. CRISTALLISATION DE L'HYDRATE DE MÉTHANE À PARTIR D'EAU PURE ET DE MÉTHANE GAZEUX.....</b>	<b>64</b>
3.1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL D'ÉTUDE DE LA FORMATION DES HYDRATES DE MÉTHANE .....	65
3.1.1. Le réacteur .....	66
3.1.2. Dispositif d'analyse turbidimétrique .....	66
3.1.3. Protocole opératoire en réacteur .....	67
3.2. MESURE DU COEFFICIENT GLOBAL DE TRANSFERT GAZ-LIQUIDE $K_LA$ .....	73
3.2.1. Principe .....	74
3.2.2. Détermination expérimentale .....	75
3.2.3. Résultats .....	76
3.3. ÉTUDE DE LA CRISTALLISATION DE L'HYDRATE DE MÉTHANE EN PREMIÈRE FORMATION ..	78
3.3.1. Mesures de temps d'induction.....	78
3.3.2. Vitesses de consommation du gaz.....	79
3.3.3. Conclusion.....	80
3.4. PROTOCOLE OPTIMISÉ - INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES .....	80
3.4.1. Temps de latence .....	80
3.4.2. Granulométrie des particules d'hydrate .....	83
<b>4. PERFORMANCES DES ADDITIFS.....</b>	<b>90</b>
4.1. DÉTERMINATION DU COEFFICIENT GLOBAL DE TRANSFERT DE MATIÈRE $K_LA$ LORS DE LA SOLUBILISATION DU MÉTHANE GAZEUX DANS LA SOLUTION D'ADDITIF .....	91
4.1.1. Conclusion.....	92
4.2. INFLUENCE DU TAUX EN AMPS .....	92
4.2.1. Etude pour des taux en AMPS de 25 à 80% à différentes pressions et à 400 rpm... ..	92
4.2.2. Etude pour des taux en AMPS de 40 et 50% à différentes pressions et à 500 rpm ..	98
4.3. INFLUENCE DE LA MASSE MOLÉCULAIRE MOYENNE .....	101
4.3.1. Temps de latence et vitesse de consommation du gaz .....	102
4.3.2. Granulométrie .....	103
4.3.3. Conclusion.....	105
4.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS D'ADDITIFS .....	105
4.4.1. Temps de latence et vitesse de consommation du gaz .....	106
4.4.2. Granulométrie .....	107
4.4.3. Conclusion.....	110
4.5. CONCLUSION GLOBALE.....	111





## 2. CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES COPOLYMERES AA - AMPS

Afin de comprendre les mécanismes d'inhibition de la cristallisation de l'hydrate de méthane, nous avons choisi d'étudier une famille de copolymères hydrosolubles : les copolymères Acrylamide (AA)/ Acrylamido2-méthylpropane sulfonate de sodium (AMPS) fournis par la société SNF Floerger. L'unité constitutive de ces polymères, x désignant le taux en AMPS, est donnée par la figure 2-1.

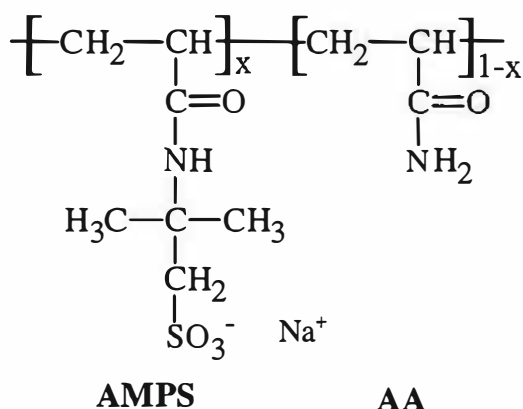


Figure 2-1

### *Unité constitutive des copolymères AA/AMPS*

Ces différents copolymères sont synthétisés par polymérisation radicalaire semi-industrielle utilisant un catalyseur azoïque ou redox selon la gamme de viscosité désirée. Le fabricant fournit les échantillons sous forme liquide en solution aqueuse avec un taux théorique en AMPS et une viscosité caractéristique de la masse moléculaire moyenne du produit. Les différents copolymères que nous avons utilisés dans cette étude ainsi que leurs caractéristiques fabricant sont rassemblés dans le tableau 2-1. Pour chaque copolymère, nous indiquons également la notation adoptée pour désigner ces produits dans la suite de ce manuscrit. Cette notation correspond pour le premier chiffre au taux en AMPS et pour le second à la masse moléculaire moyenne en poids.

*Tableau 2-1*  
*Propriétés des produits fournis par SNF-Floerger*

<b>Nom fabricant</b>	<b>Notation des échantillons</b>	<b>Taux en AMPS (% molaire)</b>	<b>Viscosité Brookfield* (mPa.s)</b>	<b>matière active (% pds)</b>
<b>259A</b>	<i>20, 418 000</i>	20	11 500	20
<b>259B</b>	<i>30, 660 000</i>	30	13 500	20
<b>259C</b>	<i>50, 724 000</i>	50	14 000	20
<b>249D</b>	<i>50, 1 263 000</i>	50	10 400	10
<b>249E</b>	<i>60, 887 000</i>	60	11 000	20
<b>249F</b>	<i>80, 1008 000</i>	80	9 500	20
<b>249G</b>	<i>100, 1 09 2000</i>	100	9 500	20
<b>398B</b>	<i>25, 603 000</i>	25	7 500	20
<b>399A</b>	<i>40, 613 000</i>	40	4 300	20
<b>399B</b>	<i>40, 753 000</i>	40	10 000	20
<b>400B</b>	<i>60, 769 000</i>	60	9 500	20
<b>401B</b>	<i>80, 947 000</i>	80	12 500	20
<b>474A</b>	<i>50, 1 263 000</i>	50	10 000	10
<b>YLC 19A</b>	<i>50, 568 000</i>	50	1 950	20
<b>YLC 19B</b>	<i>50, 856 000</i>	50	8 000	20
<b>YLC 19C</b>	<i>50, 1 146 000</i>	50	24 000	20
<b>YLC 19E</b>	<i>50, 727 000</i>	50	4 900	20

*\*LV4/12 rpm/25°C)*

Ce chapitre est relatif à la caractérisation physicochimique de ces copolymères. Dans une première partie, nous présentons la détermination de leur composition. La seconde partie est relative à la mesure de l'incrément d'indice de réfraction des solutions qu'il est nécessaire de connaître avec précision pour déterminer les masses moléculaires moyennes. Nous avons ensuite caractérisé ces copolymères en masse et en polydispersité. Enfin, nous avons mesuré la variation de l'indice de réfraction de solutions de copolymères en fonction de leur concentration ; cette donnée est utilisée pour le calcul de la granulométrie des particules d'hydrates à partir des turbidités dans les expérimentations en réacteur haute pression.

## 2.1. Détermination de la composition des copolymères

Les taux en AMPS ont été déterminés par RMN du carbone  $^{13}\text{C}$  et par dosage du soufre en fluorescence X. Les principes de ces deux techniques sont brièvement rappelés en Annexe A.

Les résultats sont donnés dans le tableau 2-2 :

Tableau 2-2

*Détermination des taux molaires en AMPS des copolymères AA/AMPS*

Echantillon	Taux en AMPS (% molaire)		
	Données SNF Floerger	RMN $^{13}\text{C}$	Fluorescence X
20, 418 000	20	19,4	21,1
30, 660 000	30	29,6	30,5
50, 724 000	50	50,1	47,3
60, 887 000	60	59,3	61,0
80, 1 008 000	80	79,2	77,6
100, 1092000	100	100	96,8

Nous obtenons un très bon accord entre les deux techniques et nous retrouvons les taux en AMPS fournis par le fabricant SNF Floerger.

## 2.2. Mesure de l'incrément d'indice de réfraction des solutions

La mesure de l'incrément d'indice de réfraction de solutions d'un polymère est fondamentale pour la détermination précise de sa masse moléculaire moyenne.

### 2.2.1. Préparation des échantillons et appareillage

La majorité des mesures dans cette étude ont été faites avec pour solvant  $\text{LiNO}_3$  0,1M filtré à 0,22  $\mu\text{m}$  auquel nous ajoutons systématiquement 400 ppm de  $\text{NaN}_3$  qui sert de bactéricide, les autres ont été faites dans l'eau ultrapure (résistivité 18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Toutes les solutions de polymère sont filtrées à 0,45  $\mu\text{m}$  sur des filtres HV en PVDF. Nous avons vérifié au préalable par dosage au carbone organique total (principe donné en annexe A) qu'il n'y a pas adsorption du polymère sur le filtre. Les échantillons étant reçus sous la forme de solutions aqueuses sont lyophilisés et ensuite redissous dans notre solvant d'étude.

Nous mesurons par réfractométrie, à 25°C, l'indice de réfraction de solutions de polymères de concentrations différentes, ainsi que celui du solvant. Il est important d'éviter toute poussière ou bulle qui perturberait les mesures. Les incréments d'indice de réfraction sont mesurés à l'aide du réfractomètre différentiel Chromatix KMX16. Son principe repose sur la mesure de la différence  $dn$  entre l'indice de réfraction du solvant et celui de cinq solutions de polymères de concentrations comprises entre 200 et 1000 ppm. Le signal  $S$  du réfractomètre est égal à :

$$S = K \cdot \frac{dn}{dc} \cdot c, \text{ K étant la constante de l'appareil.}$$

## 2.2.2. Résultats

Les valeurs des mesures réalisées dans l'eau et dans  $\text{LiNO}_3$  0,1M sont données à  $\pm$  l'intervalle de confiance calculé par la loi de Student. Les résultats sont résumés dans le tableau 2-3 pour l'ensemble des copolymères AA/AMPS. Les figures 2-2 et 2-3 montrent l'évolution de l'incrément d'indice de réfraction des solutions  $\frac{dn}{dc}$  en fonction du taux de monomères AMPS incorporés dans le polymère, respectivement dans l'eau et dans  $\text{LiNO}_3$  0,1M.

Tableau 2-3

Mesures d'incréments d'indice de réfraction dans l'eau ultrapure et dans  $\text{LiNO}_3$  0,1 M à 25°C

Echantillon	% molaire AMPS	$\frac{dn}{dc}$ eau (mL/g).10 <sup>4</sup>	$\frac{dn}{dc}$ $\text{LiNO}_3$ 0,1M (mL/g).10 <sup>4</sup>	Intervalle de confiance eau (mL/g).10 <sup>4</sup>	Intervalle de confiance $\text{LiNO}_3$ (mL/g).10 <sup>4</sup>
20, 418 000	20	1720	1674	13	19
30, 660 000	30	1662	1473	31	28
50, 724 000	50	1575	1477	20	34
60, 887 000	60	1671	1556	88	83
80, 1 008 000	80	1558	1574	9	103
100, 1 092 000	100	1524	1514	63	14

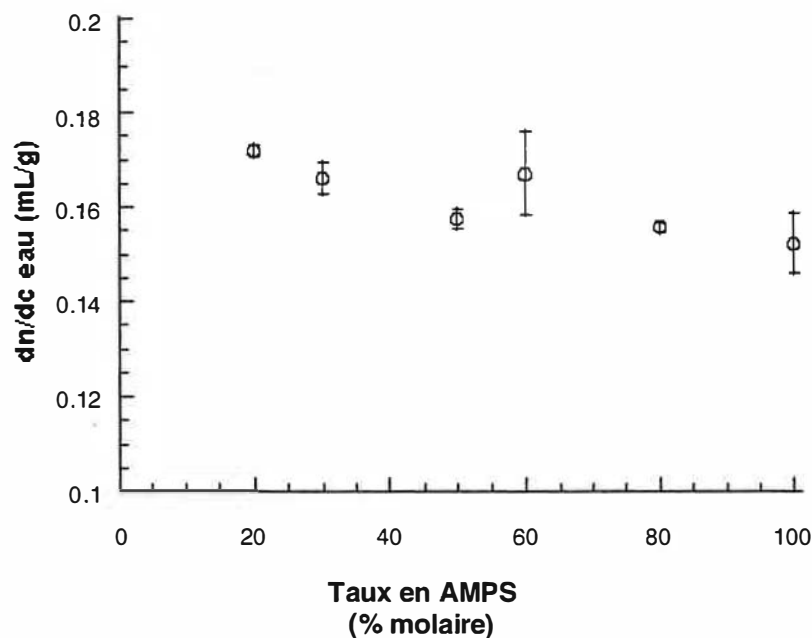


Figure 2-2

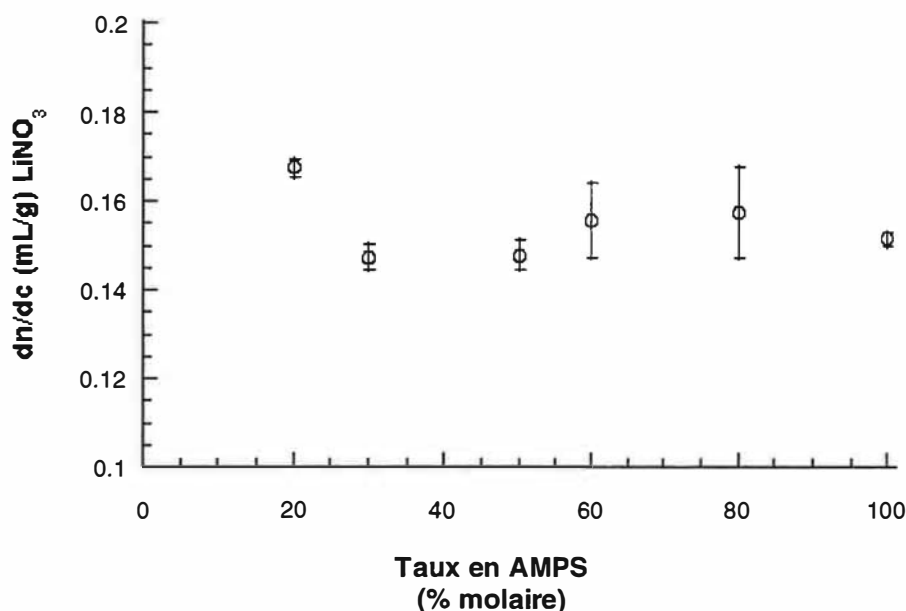
Incrément d'indice de réfraction en fonction du taux d'AMPS dans l'eau pure à 25°C

Dans l'eau, nous nous attendions à une variation linéaire de l'incrément d'indice de réfraction en fonction de la composition des polymères. Or, les variations obtenues présentent une rupture entre 50 et 60% d'AMPS. Cette rupture peut avoir plusieurs origines.

Elle peut tout d'abord s'expliquer par le fait que les copolymères sont issus de deux séries de synthèse différentes (les (20, 418 000), (30, 660 000) et (50, 724 000) de 20 à 50% d'AMPS et les (60, 887 000), 80, 1 008 000) et (100, 1 092 000) de 60 à 100% d'AMPS).

- **Remarque :**

Pour la synthèse de ces copolymères, la société SNF Floerger utilise des monomères AMPS commerciaux provenant de différents fabricants. Un changement de lot et/ou de provenance de l'AMPS peut induire des variations assez importantes dans la composition des copolymères d'une série de synthèse à l'autre.



*Figure 2-3*

*Incrément d'indice de réfraction en fonction du taux d'AMPS dans une solution de LiNO<sub>3</sub> 0,1 M à 25°C*

Dans LiNO<sub>3</sub>, nous retrouvons également une discontinuité entre 50 et 60% d'AMPS, comme dans l'eau pure. Cette discontinuité peut également être due à l'écrantage des charges. En effet, en milieu salin, une certaine quantité de LiNO<sub>3</sub> peut être utilisée pour écranter les charges, mais cette hypothèse est peu probable, la discontinuité étant aussi obtenue dans l'eau pure.

La figure 2-4 compare les incréments d'indice de réfraction dans l'eau pure et dans LiNO<sub>3</sub>.

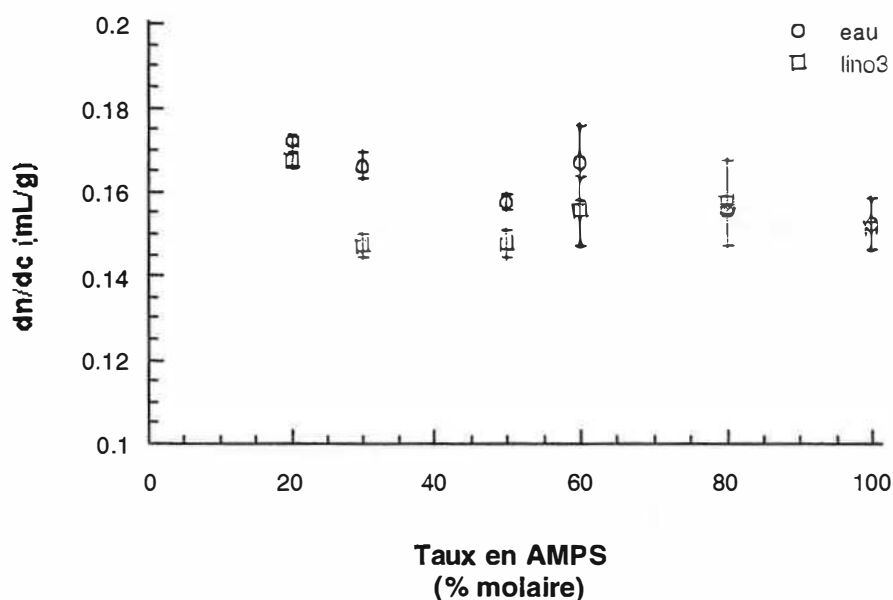


Figure 2-4

*Comparaison des incréments d'indice de réfraction dans l'eau pure et  $\text{LiNO}_3$  0,1 M à 25°C*

Il semblerait que l'incrément d'indice de réfraction soit plus faible dans le cas des solutions dans  $\text{LiNO}_3$  (figure 2-4). Fisher et al (1977) ont mesuré les variations de  $\frac{dn}{dc}$  de solutions d'homopolymère AMPS en fonction de la concentration en NaCl. Ils montrent que l'incrément d'indice de réfraction diminue au fur et à mesure que la force ionique du solvant augmente (figure 2-5) :

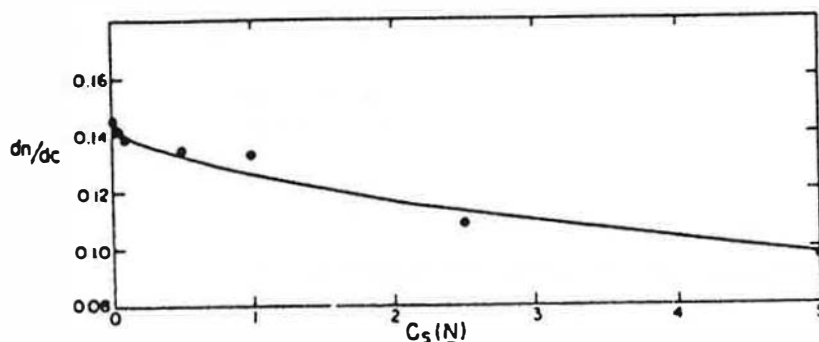


Figure 2-5

*Incrément d'indice de réfraction en fonction de la force ionique pour des solutions aqueuses d'un polymère 100% AMPS en présence de NaCl*

*Source : Fischer et al (1977)*

Cependant, en ce qui concerne nos résultats et au vu des intervalles de confiance sur les valeurs obtenues, il est difficile de conclure.

Afin de savoir si la discontinuité de l'incrément d'indice de réfraction était due à l'écrantage des charges, donc afin de vérifier si une partie des ions lithium étaient neutralisés par les fonctions sulfonates des copolymères, nous avons mesuré l'incrément d'indice de réfraction pour des solutions de copolymères dans  $\text{LiNO}_3$  0,1 M ayant atteint un équilibre après dialyse dans ce même

solvant. Dans ce cas, même si une partie du  $\text{LiNO}_3$  est consommée par les charges des groupements AMPS, la solution reste à 0,1 M en  $\text{LiNO}_3$ . Les mesures ont été réalisées pour les deux copolymères contenant les plus forts taux molaire en AMPS (80 et 100% molaire en AMPS). Les solutions sont placées dans des boudins de cellulose de diamètre de coupure 20000 Da et sont laissées une nuit à l'équilibre. Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau 2-4.

Tableau 2-4

*Incréments d'indice de réfraction à 25°C après dialyse*

Echantillon	$\text{dn/dc LiNO}_3$ 0,1M (mL/g). $10^4$	Intervalle de confiance $\text{LiNO}_3$ 0,1 M (mL/g). $10^4$
80, 1 008 000	1402	80
100, 1 092 000	1745	100

La figure 2-6 présente les valeurs d'incrément d'indice de réfraction mesurées en milieu eau pure,  $\text{LiNO}_3$  et  $\text{LiNO}_3$  après équilibre de dialyse.

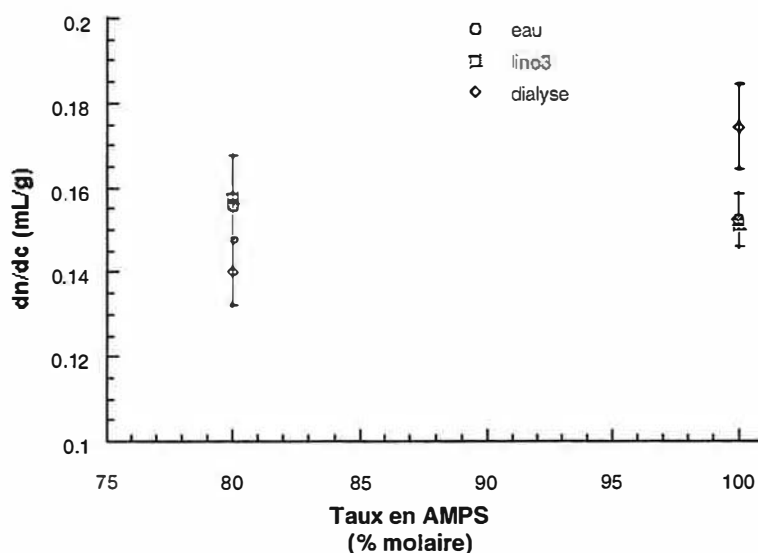


Figure 2-6

*Effet de la dialyse sur l'incrément d'indice de réfraction à 25°C*

On note que les intervalles de confiance sont beaucoup plus grands après la dialyse. Ce traitement avant mesure ne permet pas d'avoir des valeurs fiables, elle semble introduire des polluants et élimine sans doute les polymères de petites masses.

En conclusion, la dialyse est écartée. La discontinuité des valeurs d'incrément d'indice de réfraction des solutions en fonction du taux en AMPS est plutôt due aux deux séries de synthèse différentes. Pour la détermination des masses moléculaires moyennes, nous retiendrons les valeurs d'incrément d'indice de réfraction mesurées dans  $\text{LiNO}_3$  0,1 M à 25°C.



## 2.3. Détermination des masses moléculaires moyennes

Le principe de détermination des masses moléculaires moyennes par diffusion de la lumière est décrit en Annexe B. Toute cette étude est faite avec pour solvant  $\text{LiNO}_3$  0,1M filtré à  $0,22 \mu\text{m}$  (avec  $\text{NaN}_3$  comme bactéricide), les solutions de polymère sont filtrées à  $0,45 \mu\text{m}$  (filtres HV en PVDF). Les polymères fournis en solution sont lyophilisés et ensuite redissous dans le solvant d'étude.

### 2.3.1. Diffusion de la lumière aux petits angles (LALLS)

#### 2.3.1.1. Appareillage

Nous déterminons par cette méthode la masse moléculaire moyenne en poids et le second coefficient du viriel  $A_2$ . Le montage comprend un flacon contenant la solution de polymère, l'appareil de diffusion de la lumière KMX6 et une pompe péristaltique assurant la recirculation en circuit fermé.

#### 2.3.1.2. Résultats

Nous avons utilisé les différents copolymères étudiés précédemment et nous avons déterminé leur masse moléculaire moyenne en poids  $\overline{M}_p$  par diffusion de la lumière aux petits angles (tableau 2-5 et figure 2-7).

Tableau 2-5

Résultats de caractérisation en LALLS dans  $\text{LiNO}_3$  0,1 M à  $25^\circ\text{C}$

Echantillon	$\overline{M}_p$ (g/mol)
20, 418 000	418 000
30, 660 000	660 000
50, 724 000	724 000
60, 887 000	887 000
80, 1 008 000	1 008 000
100, 1 092 000	1 092 000

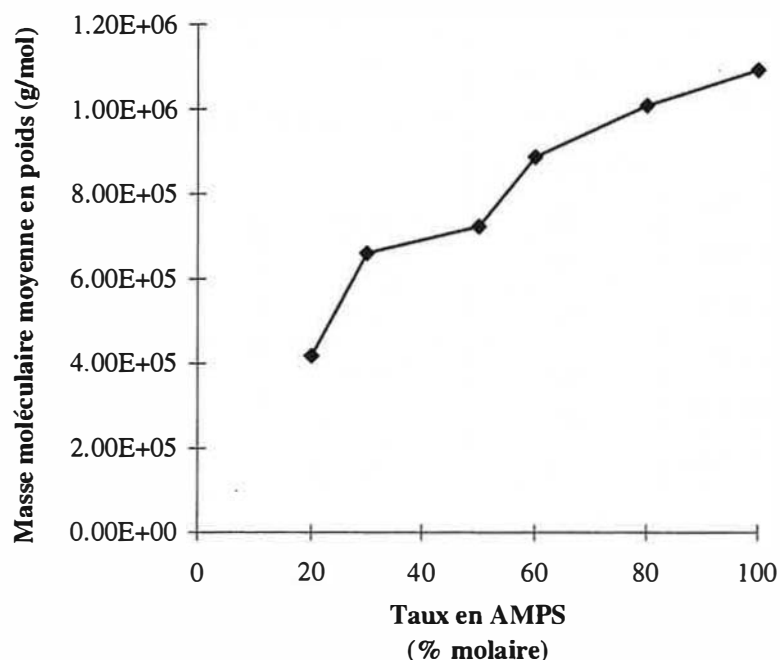


Figure 2-7

*Masse moléculaire moyenne en poids en fonction du taux d'AMPS dans  $\text{LiNO}_3$  0,1 M à 25°C*

Nous obtenons une augmentation de la masse moléculaire moyenne en poids avec le taux en AMPS.

### 2.3.2. Couplage SEC – MALLS

Le principe de la chromatographie d'exclusion stérique couplée à de la diffusion laser multiangles pour déterminer la distribution de masse moléculaire est donné en Annexe B.

#### 2.3.2.1. Appareillage

La solution de polymère est injectée dans trois colonnes chromatographiques Shodex B803, B804 et B806 placées en série pour couvrir une large gamme de masses. A la sortie des colonnes, chaque fraction est analysée par diffusion de la lumière multiangles et par un réfractomètre différentiel Waters 410. Nous avons ainsi accès aux masses moléculaires moyennes en nombre et en poids, à leur distribution et au second coefficient du viriel.

#### 2.3.2.2. Résultats

Les échantillons analysés avec le KMX6 (diffusion de la lumière aux petits angles (LALLS)) ont également été analysés par diffusion de la lumière multiangles couplée à de la chromatographie d'exclusion stérique afin de déterminer leurs masses moléculaires moyennes en poids  $\overline{M}_p$  et en nombre  $\overline{M}_n$ . Nous avons également calculé la polydispersité des échantillons, caractéristique de la largeur des distributions des masses moléculaires. Elle est définie par le rapport  $I = \frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n}$ .

Tableau 2-6

Résultats de caractérisation en SEC/MALLS dans  $\text{LiNO}_3$  0,1 M à 25°C

Echantillon	Taux en AMPS (% molaire)	$\overline{M}_p$ SEC/MALLS	$\overline{M}_n$ SEC/MALLS	Polydispersité
20, 418 000	20	455 000	249 000	1,83
30, 660 000	30	659 000	387 000	1,67
50, 724 000	50	871 000	470 000	1,85
60, 887 000	60	968 000	614 000	1,58
80, 1 008 000	80	946 000	547 000	1,73
100, 1 092 000	100	1 171 000	689 000	1,70

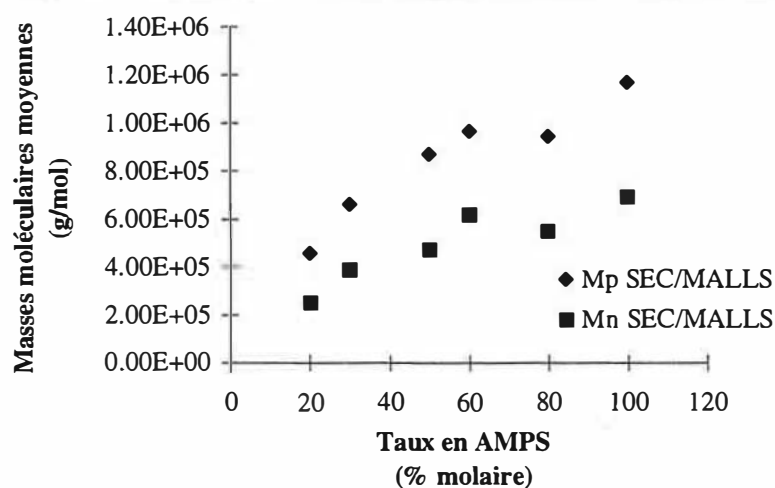


Figure 2-8

Masses moléculaires moyennes en poids et en nombre en fonction du taux d'AMPS dans  $\text{LiNO}_3$  0,1 M à 25°C

Nous retrouvons une augmentation des masses moléculaires moyennes avec le taux en AMPS (tableau 2-6 et figure 2-8). Cette augmentation est sans doute due à la différence de réactivité des deux monomères (le taux de réactivité du monomère Acrylamide est de 1,02 alors que celui du monomère AMPS est de 0,50). Le monomère AMPS étant le plus réactif, il s'incorpore plus facilement au cours de la polymérisation. Comme c'est le monomère le plus lourd, la masse moléculaire moyenne augmente avec la quantité d'AMPS incorporé.

Par ailleurs, nous obtenons des valeurs de polydispersité anormalement faibles (tableau 2-6). Pour ce type de polymérisation, on attend des polydispersités voisines de 2. Cette très faible polydispersité provient d'une surestimation de la masse moléculaire moyenne en nombre, due au manque de sensibilité du dispositif expérimental pour la détection des faibles masses.

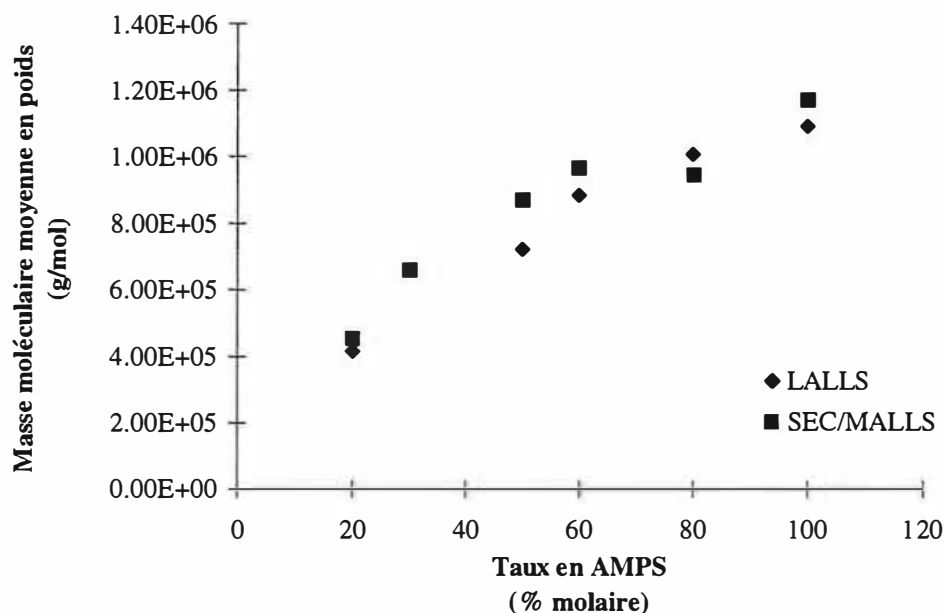


Figure 2-9

*Comparaison des masses moléculaires moyennes en poids par LALLS et SEC/MALLS*

L'accord entre LALLS et SEC/MALLS est très satisfaisant (figure 2-9) pour la détermination de la masse moléculaire moyenne en poids.

Le couplage SEC/MALLS en ligne n'est pas suffisant pour déterminer avec une grande précision le rayon de giration ; il faut avoir recours à une expérience en microbatch. Des mesures en microbatch ont été réalisées pour le polymère à 100% d'AMPS. Pour ce copolymère, le rayon de giration déterminé est de 77 nm. Cette méthode permet aussi de déterminer la valeur du second coefficient du viriel  $A_2$  qui vaut  $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.ml/g}^2$ . Le second coefficient du viriel étant positif, nous en déduisons que  $\text{LiNO}_3$  0,1 M est un bon solvant pour le polymère.

Au cours de cette étude, un certain nombre d'autres échantillons de copolymères ont été utilisés. Leur masse moléculaire moyenne en poids et leur rayon de giration ont systématiquement été déterminés par diffusion de la lumière multiaangles sans couplage avec la chromatographie d'exclusion stérique. Les résultats de ces mesures sont donnés dans le tableau 2-7.

Tableau 2-7

Masse moléculaire moyenne en poids et rayon de giration pour différents copolymères  
AA/AMPS dans  $\text{LiNO}_3$  0,1 M à 25°C

Echantillon	Taux en AMPS (% molaire)	$\overline{M}_p$ (g/mol)	Rayon de giration (nm)	$A_2$ (mol/ml/g <sup>2</sup> )
50, 568000	50	567 800 (+/- 4000)	46,8 (+/- 0,4)	>0
50, 727000	50	726 600 (+/- 10 000)	55,4 (+/- 0,7)	>0
50, 856000	50	856 300(+/- 20 000)	62,0 (+/- 1)	>0
50, 1146000	50	1 146 000 (+/- 50 000)	70,5 (+/-1,5)	>0
50, 1263000	50	1 263 000 (+/- 30 000)	96,6 (+/- 1,4)	>0
40, 613000	40	613 400 (+/- 20 000)	47,7 (+/- 1,1)	>0
40, 753000	40	752 900 (+/- 20 000)	54,8 (+/- 1,3)	>0
25, 603000	25	603 000 (+/- 6000)	59,6 (+/- 1,1)	>0
60, 769000	60	769 100 (+/- 20 000)	48,8 (+/- 0,4)	>0
80, 947000	80	946 900 (+/- 20 000)	66,7 (+/- 1)	>0

Nous disposons donc de :

différents copolymères à 50% en AMPS issus d'une même série de synthèses dont les masses moléculaires moyennes en poids varient de 567 800 à 1 146 000 g/mol et d'un copolymère à 50% en AMPS de plus forte masse (1 263 000 g/mol) issu d'une autre série de synthèses, (nous rappelons que des séries de synthèses différentes ne comportent pas forcément le même lot de monomères AMPS),

- deux copolymères à 40% en AMPS de différentes masses moléculaires moyennes en poids (613 400 et 752 900 g/mol),
- un copolymère à 25% en AMPS de masse 603 000 g/mol,
- un copolymère à 60% en AMPS de masse 769 100 g/mol,
- un copolymère à 80% en AMPS de masse 946 900 g/mol.

Nous constatons que pour tous ces copolymères, les seconds coefficients du viriel sont positifs. Nous en déduisons que  $\text{LiNO}_3$  0,1 M est un bon solvant pour ces polymères.

Nous observons que, à composition fixée (50% molaire en AMPS), le rayon de giration augmente avec la masse moléculaire moyenne, allant de 46,8 nm pour le 50, 568000 de plus faible masse à 96,6 nm pour le 50, 1263000 de plus forte masse. Ceci s'explique par le fait que la longueur de chaîne, donc l'encombrement de la molécule, augmente avec la masse moléculaire

moyenne. Nous faisons la même constatation pour les deux copolymères à 40% molaire en AMPS de masses moléculaires moyennes différentes.

A masse équivalente, nous observons que la variation du rayon de giration en fonction de la composition est moins évidente. Ainsi, si l'on considère les 40, 753000 et 50, 727000, le rayon de giration est quasi constant aux incertitudes près (il passe de 54,8 à 55,4 nm). Cependant, en considérant les 25, 603000 et 40, 613000, le rayon de giration diminue avec le taux en AMPS, passant de 59,6 nm à 47,7 nm. Il est cependant difficile de conclure puisque ces copolymères n'ont pas rigoureusement la même masse moléculaire moyenne et sont issus de synthèses différentes.

Tous ces copolymères à différents taux molaires en AMPS et de masses moléculaires moyennes différentes seront testés en réacteur haute pression pour étudier leur action sur les mécanismes de cristallisation de l'hydrate de méthane.

## **2.4. Mesure de l'indice de réfraction des solutions**

Ces copolymères modifient l'indice de réfraction de l'eau. Or, lors du traitement granulométrique à partir des turbidités interviennent l'indice de réfraction de l'hydrate et celui de la phase aqueuse. La différence d'indice étant très faible, il est nécessaire de déterminer l'indice des solutions aqueuses de polymère, pour chaque type de polymère et à chaque concentration. Les mesures sont faites à 1°C qui sera la température de la phase aqueuse dans le réacteur haute pression. Nous avons donc mesuré l'indice de réfraction des solutions de copolymères testés dans le réacteur à l'aide d'un réfractomètre Atago 3T. L'indice de réfraction des solutions varie de façon linéaire en fonction du pourcentage massique en copolymère comme l'indique le tableau 2-8.

Tableau 2-8

Indice de réfraction de solutions de copolymère

Echantillon	Indice en fonction du pourcentage massique x en copolymère	$r^2$
50, 1 263 000	$n_{\text{eau}} + 18 \cdot 10^{-4} x$	0,96
40, 613 000	$n_{\text{eau}} + 4 \cdot 10^{-4} x$	0,99
40, 753 000	$n_{\text{eau}} + 17 \cdot 10^{-4} x$	0,98
25, 603 000	$n_{\text{eau}} + 18 \cdot 10^{-4} x$	0,99
60, 769 000	$n_{\text{eau}} + 17 \cdot 10^{-4} x$	0,99
80, 947 000	$n_{\text{eau}} + 18 \cdot 10^{-4} x$	0,98
50, 856 000	$n_{\text{eau}} + 4 \cdot 10^{-4} x$	0,95
50, 1 146 000	$n_{\text{eau}} + 6 \cdot 10^{-4} x$	0,97
50, 568 000	$n_{\text{eau}} + 4 \cdot 10^{-4} x$	0,88
50, 727 000	$n_{\text{eau}} + 3 \cdot 10^{-4} x$	0,93

La figure 2-10 montre un exemple de variation de l'indice de réfraction d'une solution de copolymère en fonction du pourcentage massique en copolymère.

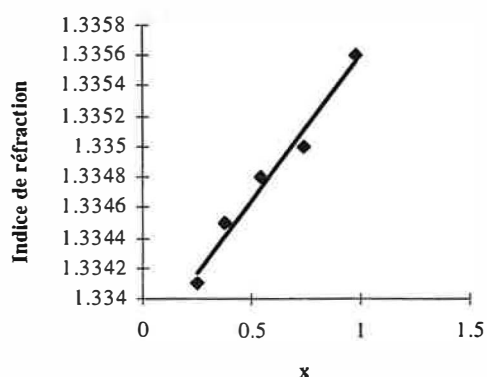


Figure 2-10

*Droite de régression obtenue pour le copolymère 40, 753 000*

Dans la gamme de concentrations considérées, ces copolymères en solution aqueuse modifient très peu l'indice de réfraction de l'eau pure.

## 2.5. Conclusion

L'étude en composition des copolymères AA/AMPS par RMN  $^{13}\text{C}$  et fluorescence X a montré que nous retrouvons exactement les taux molaires en AMPS annoncés par le fabricant SNF Floerger.

L'étude des copolymères AA/AMPS a été faite par deux techniques de diffusion de la lumière, premièrement la diffusion de lumière aux petits angles et deuxièmement le couplage chromatographie d'exclusion stérique-diffusion de la lumière multiangle.

Les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids augmentent avec le taux en AMPS. La polydispersité reste constante autour d'une valeur faible pour des polymérisations semi industrielles, ceci en raison sans doute d'une surestimation de la masse moléculaire moyenne en nombre. Le bon accord des résultats en LALLS et SEC/MALLS montre qu'il n'y a pas formation d'agrégats en solution dans  $\text{LiNO}_3$  0,1 M ; ceci est confirmé par le fait que nous mesurons pour tous les copolymères en solution dans  $\text{LiNO}_3$  0,1 M des second coefficients du viriel positifs.





### **3. CRISTALLISATION DE L'HYDRATE DE METHANE A PARTIR D'EAU PURE ET DE METHANE GAZEUX**

Ce chapitre est consacré à l'étude du système eau pure/méthane gazeux/hydrate de méthane dans le réacteur turbidimétrique. Il se décompose en quatre parties.

Dans la première partie nous décrivons le dispositif expérimental d'étude de la formation des hydrates de méthane.

La seconde partie est relative au transfert de masse lors de la solubilisation du méthane gazeux dans l'eau. Nous avons mesuré le coefficient global de transfert gaz liquide qui caractérise le transfert de matière lors de l'absorption gaz/liquide.

Dans un troisième temps, nous avons étudié la cristallisation d'hydrate de méthane en première formation, c'est à dire avec une eau n'ayant jamais formé d'hydrates. Cette étude de la germination primaire hétérogène nous a conduits à optimiser notre protocole opératoire afin de pouvoir mesurer des temps de latence reproductibles.

Dans la dernière partie, à l'aide de ce nouveau protocole, nous avons observé l'influence des paramètres opératoires (pression et vitesse d'agitation) sur le temps de latence. Nous nous plaçons donc au niveau macroscopique. Puis, nous analysons les résultats microscopiques relatifs à l'évolution de la granulométrie des particules d'hydrates dans le cas de l'eau pure. Notre but est de dégager des tendances de comportement sur les différents résultats à exploiter : diamètre moyen et nombre de particules. Il est en effet fondamental de connaître les réponses du système dans le cas du blanc pour ensuite exploiter des résultats relatifs aux performances des additifs et enfin utiliser l'ensemble pour alimenter le modèle cinétique.

### 3.1. Dispositif expérimental d'étude de la formation des hydrates de méthane

Ce dispositif est constitué d'un réacteur semi-fermé équipé d'un système de régulation de pression, d'un système de refroidissement et d'une chaîne d'acquisition (pression, température, consommation de gaz, turbidités). Il est décrit sur la figure 3-1.

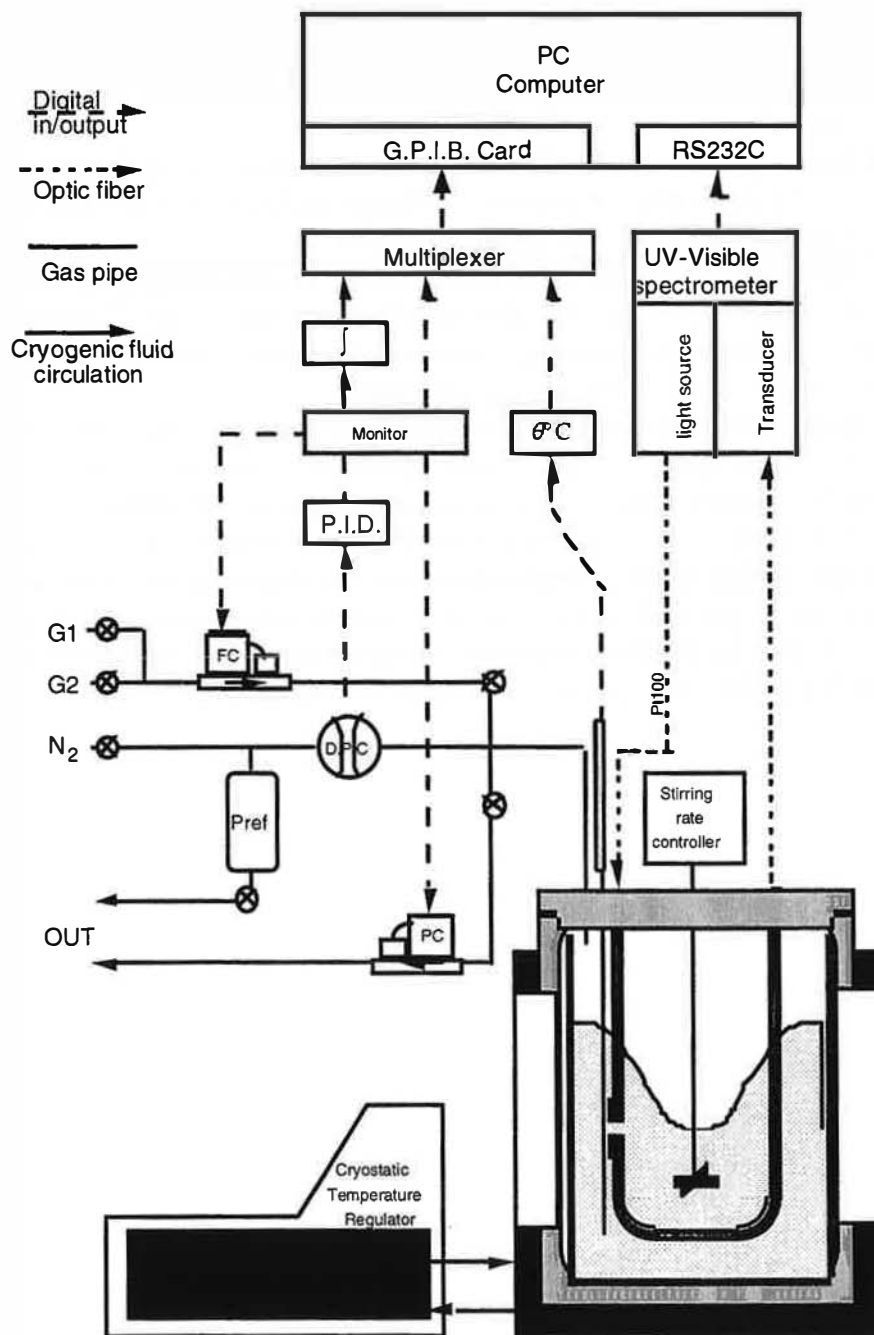


Figure 3-1  
Dispositif expérimental

### 3.1.1. Le réacteur

Le réacteur est constitué d'un autoclave muni de deux hublots en saphir. Sa pression de travail maximale est de 100 bar. Il est mis sous pression avec du méthane gazeux (taux de pureté >99,95%) fourni par Alphagaz sous la référence méthane N35.

Une cuve en verre de 108 mm de diamètre et de 175 mm de hauteur, contenant un litre d'eau ultrapure (résistivité 18,2 M $\Omega$ .cm) et éventuellement un additif, est placée dans cet autoclave. L'agitateur est une tige plongeante munie de deux pales droites de diamètre 58 mm et de hauteur 8,5 mm. Il est positionné à 25 mm du fond de la cuve. Ce mobile d'agitation fournit une composante axiale avec refoulement vers le bas et vers le haut. La tige de l'agitateur est entraînée par un moteur dont la vitesse angulaire maximale est de 1200 rpm. Le capteur de température est une sonde Pt100 plongeant dans le liquide. Elle est reliée à un boîtier AOIP qui convertit le signal de tension en température exprimée en °C. L'autoclave est réfrigéré par un cryostat, le fluide caloporteur est un mélange eau - glycol à 30 % de glycol en volume.

Le principe de la régulation de pression est le suivant : une bouteille d'azote alimente un réacteur appelé ballast ajusté à la pression de travail choisie. Sa pression  $P_{ref}$  tient lieu de référence. Le capteur différentiel de pression (CDP) mesure la différence entre la pression  $P$  dans la réacteur et  $P_{ref}$ . Si  $P$  diminue, un signal proportionnel à  $P - P_{ref}$  est envoyé au régulateur PID contrôlant le débitmètre régulateur massique qui alimente le réacteur en gaz pour ajuster la pression. La consommation en méthane se déduit par intégration du signal. Ce débitmètre est utilisé pour obtenir une grande précision sur la stabilité de la pression et la lecture de la consommation aux très faibles débits. Cet appareillage ne peut être utilisé qu'en régulation de pression aval, quand il y a consommation de gaz. Pour un contrôle de la pression quand la solution libère du méthane (dissociation des hydrates), nous utilisons un régulateur de pression plus classique (CP) qui possède une précision faible (un bar près) et qui ne permet pas de mesurer le débit de sortie.

Si la régulation de pression est précise et permet de faire des expériences isobares, celle de la température l'est moins. La formation des hydrates est exothermique et si la pression et la vitesse d'agitation sont trop élevées, le cryostat ne peut abaisser la température rapidement. Dans la pratique, le réchauffement (resp. le refroidissement) de la solution à la formation (resp. à la dissociation) induisent une très légère et brève perturbation de la température. La température du milieu réactionnel est globalement maintenue constante.

Cet appareillage permet donc une analyse macroscopique :

- du temps de latence, l'apparition des hydrates étant repérée par une augmentation de la turbidité et de la température de la solution, et par une consommation en gaz,
- de la cinétique de consommation en gaz.

### 3.1.2. Dispositif d'analyse turbidimétrique

Nous avons vu que les mesures de turbidité d'une suspension comparant l'intensité d'une lumière polychromatique transmise à l'intensité incidente permettent de déterminer les caractéristiques granulométriques d'une suspension. Pour ce faire, il suffit de faire passer dans la suspension un faisceau polychromatique et d'en mesurer l'atténuation. Il faut donc disposer d'un spectrophotomètre (lampe et analyseur) et d'une sonde effectuant les mesures dans le réacteur. Les hydrates n'étant stables qu'à haute pression, la sonde supportant des pressions élevées et permettant les mesures de turbidité in situ est indispensable. Le dispositif d'analyse turbidimétrique est explicité en détails en Annexe C.

### 3.1.3. Protocole opératoire en réacteur

Le but de l'expérience consiste à amener le système eau (et additif éventuel) - gaz dans la zone de formation des hydrates et à suivre la consommation en gaz et la turbidité de la solution.

Nous pouvons effectuer la formation des hydrates de deux façons : en première ou en seconde formation.

#### 3.1.3.1. Etude en première formation

Elle consiste à porter brutalement le système dans la zone de première formation, comme indiqué sur la figure 3-2 :

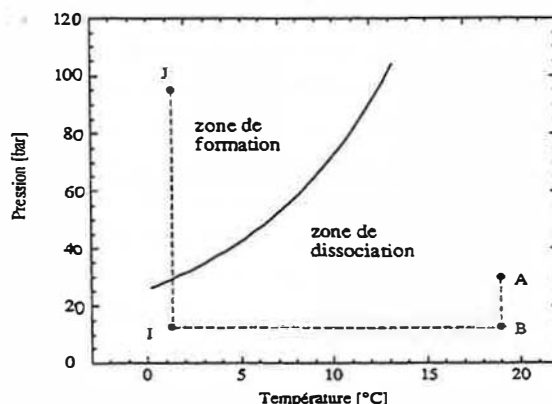


Figure 3-2

#### *Première formation*

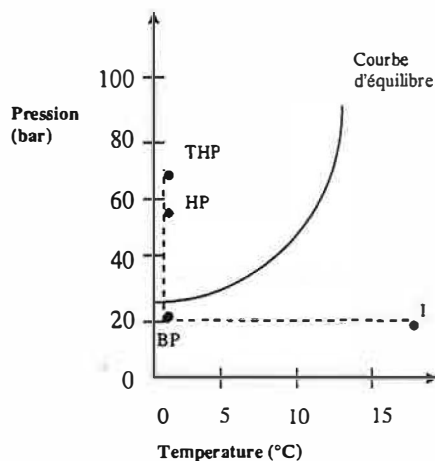
Après un refroidissement isobare BI de l'ambiante à 1°C, une compression isotherme rapide porte le système en J à la pression de travail par ouverture manuelle d'une vanne. La température du système est toujours maintenue à 1°C par le cryostat dont la consigne est de -3°C.

Ce protocole permet d'étudier la germination primaire à partir d'une eau où les molécules de soluté sont peu associées. En faisant varier la pression de travail, on peut étudier l'effet de la sursaturation sur le temps de latence et la granulométrie des cristaux.

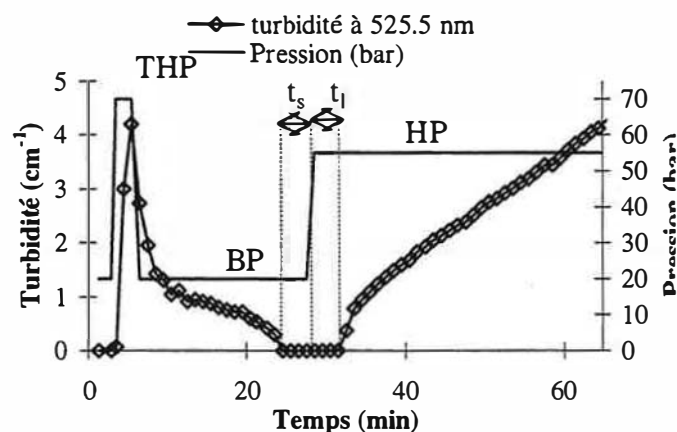
#### 3.1.3.2. Etude en deuxième formation

Il s'agit de réaliser une étape de première formation créant rapidement des hydrates, puis de les dissocier dans des conditions contrôlées et enfin de réaliser une nouvelle formation à pression plus modérée dans des conditions plus douces. Le principe est donné par la figure 3-3. Ce protocole utilisé par Polidori (1991) et Herri (1996) n'est pas adapté à la sélection d'additifs comme nous le verrons par la suite.





3-4a



3-4b

Figure 3-4

#### Amélioration du protocole opératoire

##### •1<sup>o</sup> étape : 1<sup>o</sup> formation

Nous partons d'une solution saturée en méthane à 20 bar que nous refroidissons de l'ambiante à 1°C jusqu'au point BP (basse pression). Comme indiqué sur la figure 3-4, pour la première formation, la pression est fixée à 70 bar (point THP, très haute pression). Le système est mis sous forte agitation. Les hydrates se forment donc très rapidement et en grande quantité. Le signal de turbidité est nul puis augmente très rapidement quand les cristaux se forment (figure 3-4b).

##### •2<sup>o</sup> étape : dissociation

Nous pouvons alors effectuer la dissociation. La pression est abaissée à 20 bar (BP). Au fur et à mesure que les cristaux se dissocient, la turbidité du milieu diminue (figure 3-4b). A la fin de la dissociation, la sonde ne voit plus d'hydrates et la turbidité est nulle. Nous laissons le réacteur à 20 bar et 400 rpm dans un état que nous appellerons état de surdissociation pendant un temps  $t_s$ . A l'oeil nu, il n'y a plus d'hydrates. Il ne reste que des nucléi non visibles par la sonde en solution.

##### •3<sup>o</sup> étape : 2<sup>o</sup> formation

Nous commençons alors la seconde formation, le réacteur est porté à la pression de travail HP (haute pression comprise entre 35 et 60 bar) pour ne pas avoir une formation trop brutale. L'agitation en 2<sup>o</sup> formation peut varier en pratique de 400 à 600 rpm. Les hydrates apparaissent après un temps  $t_l$  (figure 3-4b), et la turbidité du milieu augmente modérément au cours du temps. Nous verrons dans le paragraphe suivant que le temps de surdissociation permet de conditionner le temps de latence.

### 3.1.3.4. Résultats d'expérience

Le dispositif expérimental permet d'obtenir des résultats macroscopiques et microscopiques.

#### 3.1.3.4.1. Résultats macroscopiques

Les résultats macroscopiques sont le temps de latence et la vitesse de consommation de gaz. Cette dernière est calculée à partir de l'alimentation en gaz par le débitmètre, quantité de gaz nécessaire pour maintenir la pression constante. En ce qui concerne les mesures de vitesse de consommation, notre appareillage présente deux limitations :

- **1° limitation**

Le profil de la consommation gazeuse en 2° formation est représenté sur la figure 3-5 :

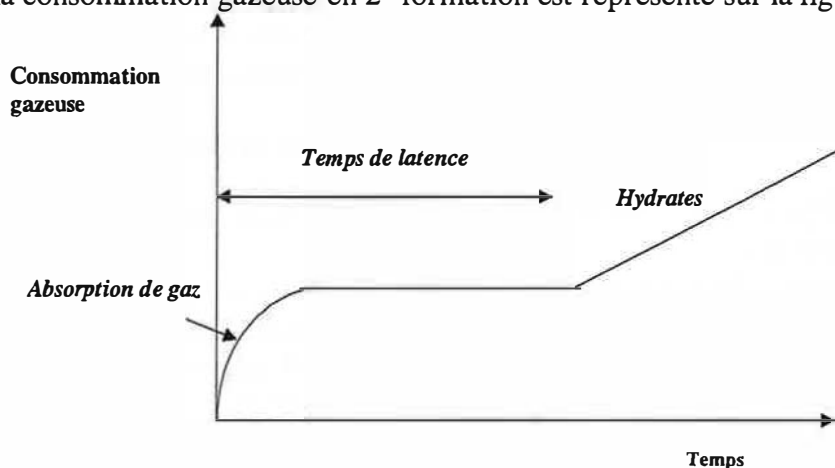


Figure 3-5

### *Consommation gazeuse en 2° formation*

Quand la pression est amenée à la pression de travail HP en 2° formation par ouverture d'une vanne manuelle, le débitmètre envoie du gaz pour affiner l'équilibre des pressions entre la pression du réacteur et la pression du ballast  $P_{ref}$  égale à la pression de travail qui sert de référence. La consommation gazeuse correspond à la quantité de gaz solubilisée dans l'eau et à la quantité de gaz utilisée pour former des cristaux. En effet, lorsque les hydrates apparaissent (après un temps de latence  $t_l$ ) ils consomment du méthane. Instantanément, la régulation de pression se met en place et le débitmètre envoie du gaz de façon à maintenir la pression du réacteur égale à la pression de travail que l'on a imposée au ballast  $P_{ref}$ . Cependant, le débitmètre présente une microfuite. Si  $t_l$  est court, réacteur et ballast sont toujours en équilibre à la formation des hydrates, la régulation s'effectue normalement et il est possible de calculer une vitesse de consommation gazeuse. A l'inverse, si  $t_l$  est long (supérieur à une vingtaine de minutes), comme c'est le cas à des pressions modérées pour un additif efficace qui retarde la formation des hydrates, la pression du réacteur devient très légèrement supérieure à la pression du ballast et le débitmètre ne fait plus l'appoint en gaz. Dans ce cas, quand les hydrates apparaissent, ils consomment préférentiellement le méthane dissous en solution et le méthane correspondant à la légère surpression  $P_{réacteur} - P_{référence}$  et la régulation de pression ne se met pas en place. Comme les cristaux se forment dans des conditions très douces puisqu'ils sont en présence d'un additif « efficace » ils ne consomment jamais suffisamment de gaz pour rétablir la régulation de pression et permettre de mesurer une consommation gazeuse. Ainsi, dans ce cas de figure, nous n'avons pas accès à la mesure de la vitesse de consommation pour les additifs les plus efficaces.

- **2° limitation**

Nous verrons dans la partie résultats qu'il existe des copolymères AA/AMPS pour lesquels nous mesurons une vitesse de consommation supérieure à celle du blanc, avec en outre une très grande dispersion des mesures.

Ce cas de figure est rencontré lorsque la formation des hydrates est très rapide et très violente. Si les hydrates se forment dès que le réacteur atteint la pression HP de 2° formation, le débitmètre alimente le réacteur d'une part pour affiner l'équilibre des pressions du à l'absorption de gaz et d'autre part pour compenser la consommation de gaz utilisé pour former les hydrates. Comme la formation des hydrates est violente, le temps d'expérience est court (quelques minutes) et il nous est impossible de déterminer de manière fiable la consommation de gaz dédiée au seul



phénomène de cristallisation. Dans le cas des copolymères pour lesquels nous obtenons des vitesses de consommation supérieures au blanc et irreproductibles, nous avons systématiquement mesuré la constante  $k_L a$ . Ces mesures ont montré qu'elle était inchangée par rapport au blanc, donc ces copolymères ne favorisent pas l'absorption gaz/liquide.

### 3.1.3.4.2. Résultats microscopiques

Notre dispositif nous permet aussi de mesurer des grandeurs microscopiques déduites des mesures de turbidité.

**Remarque :** Nous prenons pour le début du calcul granulométrique le moment à partir duquel le calcul granulométrique est possible. Dans certains cas, le temps zéro pour le calcul de la granulométrie  $t_{0\text{granulométrie}}$  ne correspond pas au temps de latence  $t_l$ . En effet, si pendant un temps  $[t_l, t_{0\text{granulométrie}}]$ , il n'y a pas assez de particules qui entrent dans la fenêtre de mesure du capteur ou si ces particules sont très petites (submicroniques), le calcul granulométrique conduit à des résultats aberrants et nous devons donc éliminer ces points de mesure. Dans ce cas, le nombre de particules est non nul à  $t_{0\text{granulométrie}}$ . Le temps zéro sur l'axe des abscisses des courbes donnant le nombre de particules et le diamètre moyen en fonction du temps est toujours pris égal au temps d'induction. Dans le cas d'une incohérence due au faible nombre de particules ou à leur faible taille, le laps de temps  $[t_l, t_{0\text{granulométrie}}]$  apparaît donc sur les figures donnant l'évolution du diamètre moyen et du nombre de particules.

Nous avons vu dans le chapitre 1 au paragraphe 4 comment la distribution en nombre des tailles de particules se déduit des turbidités. Cette distribution en nombre ou densité de population ( $\text{cm}^{-4}$ ) en fonction de la taille des particules a l'allure suivante (figure 3-6).

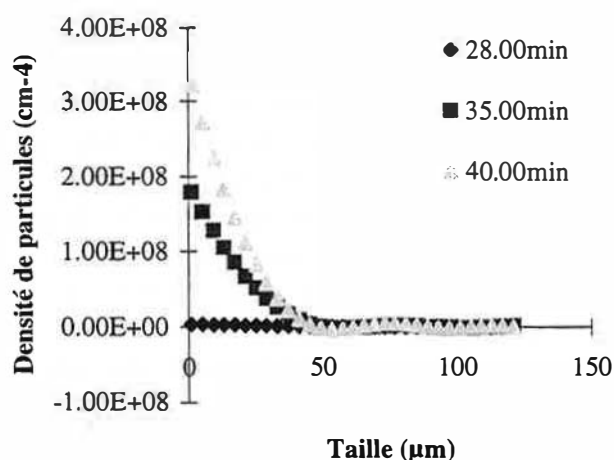


Figure 3-6

#### *Distribution en nombre en fonction de la taille des particules*

Connaissant la distribution en nombre, nous pouvons en déduire plusieurs évolutions des grandeurs granulométriques de la suspension :

- Le suivi de la densité de population en fonction du temps pour quelques classes (figure 3-7).

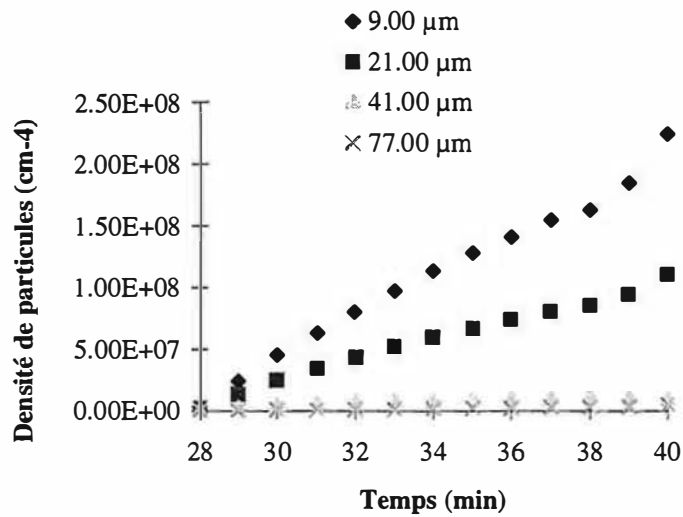


Figure 3-7

*Suivi de la densité de population pour quelques classes de taille de particules*

- Le diamètre moyen des particules (figure 3-8)

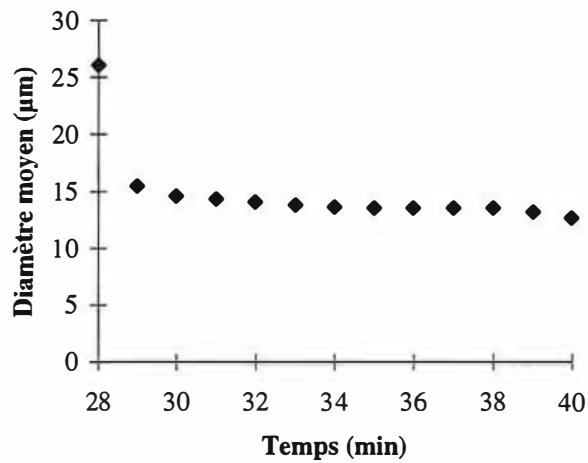


Figure 3-8

*Suivi du diamètre moyen*

- Le nombre de particules par unité de volume (figure 3-9)

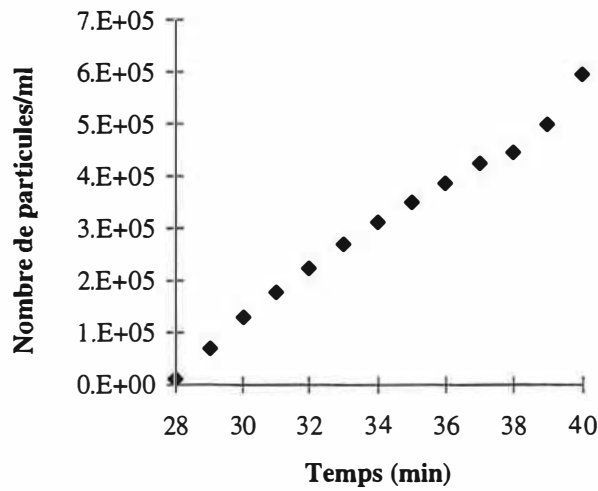


Figure 3-9

#### *Suivi du nombre de particules par unité de volume*

• Le suivi en fonction du temps de la fraction volumique de particules calculée à partir de la turbidité ( $V_{\text{Pturb}}$ ) et à partir de la consommation gazeuse ( $V_{\text{PGPIB}}$ ) en faisant l'hypothèse que tout le gaz consommé est utilisé pour former des hydrates (figure 3-10). Nous pouvons remarquer que  $V_{\text{Pturb}}$  est inférieur à  $V_{\text{PGPIB}}$ , ce qui implique qu'il existe des particules non vues par la sonde (peut-être de très grosses particules), la consommation de gaz étant essentiellement destinée à la formation de particules et très peu à la sursaturation de la solution. La consommation cumulée en méthane (mol/ml) est égale à ( $V_{\text{PGPIB}}$ ) divisé par le volume molaire de l'hydrate.

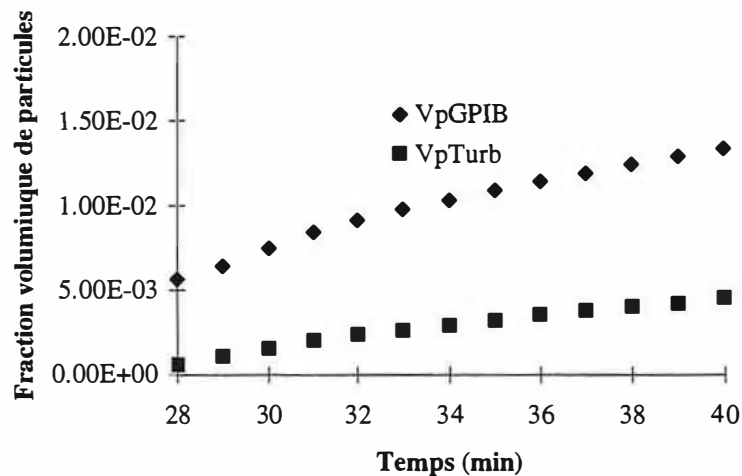


Figure 3-10

*Suivi de  $V_{\text{pturb}}$  et  $V_{\text{PGPIB}}$*

### 3.2. Mesure du coefficient global de transfert gaz-liquide $k_L a$

Ce paragraphe est consacré à l'étude du transfert de matière lors de la solubilisation du méthane gazeux dans l'eau. Tout d'abord, nous expliciterons le principe de détermination du coefficient global de transfert gaz-liquide  $k_L a$ . Puis nous présenterons le protocole utilisé pour le

calculer à partir d'expériences en réacteur haute pression. Enfin, nous commenterons les résultats dans différentes conditions d'agitation et de pression.

### 3.2.1. Principe

Le phénomène d'absorption de gaz dans un liquide est un transfert de masse. L'absorption physique (c'est à dire sans réaction chimique) se caractérise par le fait que les molécules de gaz sont transportées de la phase gazeuse à l'interface gaz-liquide. Elles sont dissoutes dans le liquide puis transférées au sein de la phase liquide. Le transfert s'effectue par convection et diffusion. D'après la théorie du double film de Whitman, le transfert au coeur des deux phases se fait par convection et les gradients de concentration y sont négligeables. Au voisinage de l'interface, il existe un double film où le transfert s'effectue uniquement par diffusion moléculaire selon la loi de Fick. Le profil des concentrations en gaz aux interfaces est schématisé sur la figure 3-11.

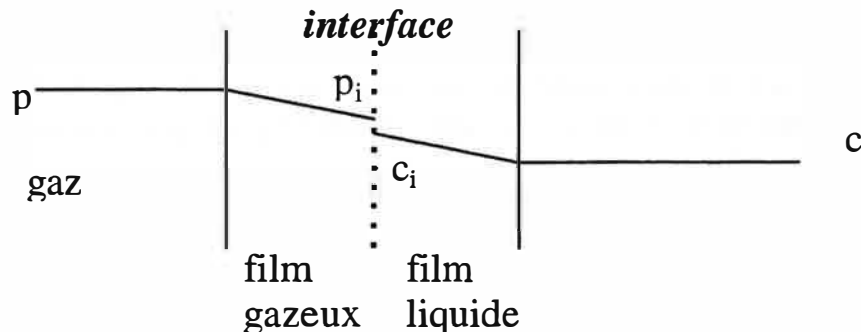


Figure 3-11

#### Théorie du double film

où  $p$  et  $p_i$  sont les pressions partielles du gaz au sein de la phase gazeuse et à l'interface,  $c$  et  $c_i$  les concentrations du gaz au sein de la phase liquide et à l'interface.

Seuls les deux films offrent de la résistance au transfert de masse.

Lorsqu'il s'agit de solubiliser un gaz dans un liquide, en vue de réaliser un transfert de réactif et/ou une réaction chimique, il faut disposer :

- d'une grande aire interfaciale, c'est à dire de bulles pas trop grosses, ce qui nécessite un fort cisaillement,
- de coefficients de transfert corrects, donc d'un bon niveau de turbulence,
- d'une bonne recirculation des bulles dans la cuve.

La vitesse de transfert de matière côté gazeux s'écrit :

$$r = V_L k_G a (p - p_i)$$

où  $V_L$  est le volume de liquide,  $a$  l'aire interfaciale égale à la surface de l'interface divisée par le volume de liquide,  $k_G$  le coefficient de transfert de matière du côté gazeux.

La vitesse de transfert de matière du côté liquide s'écrit :

$$r = V_L k_L a (c - c_i)$$

où  $k_L$  est le coefficient de transfert de matière du côté liquide.

Le gaz étant pur, la pression du gaz  $p$  est égale à sa pression partielle  $p_i$  et il n'y a pas de résistance du côté gazeux. Toute la résistance au transfert vient donc du film liquide.  $c_i$  est pris égal à la concentration d'équilibre du gaz, c'est à dire sa solubilité. Celle-ci est calculée par

l'équation de Krichevski-Karsanovski dans les conditions de pression et température utilisées. Il reste à déterminer le coefficient global de transfert  $k_{La}$ .

$k_{La}$  dépend de nombreuses variables : vitesse d'agitation, température, viscosité, mobile d'agitation, régime hydrodynamique...

La dépendance de  $k_{La}$  en fonction de la vitesse d'agitation (les autres paramètres restant constants) a été étudiée par Mehta et Sherma (1971).  $k_{La}$  est constante jusqu'à une valeur limite de la vitesse d'agitation puis croît de façon linéaire, l'aire interfaciale augmentant à cause des bulles de gaz entraînées. Cette valeur limite se calcule à l'aide de la corrélation de Joshi et al (1982).

Chang et Morsi (1991) ont étudié le transfert de masse de méthane dans l'eau entre 10 et 50 bar et à 328, 353, et 378 K. Ils font les observations suivantes :

- $k_{La}$  augmente avec la vitesse d'agitation (à pression, température, viscosité... fixées), puisque l'aire interfaciale augmente,

- l'effet de la pression (les autres paramètres étant constants) peut varier selon la gamme de pression et de température.  $k_{La}$  peut augmenter, diminuer, ou être indépendant de la pression :

- ❖ Le fait que  $k_{La}$  augmente avec la pression est dû à la diminution de la tension superficielle et de la viscosité. Comme  $k_L$  est proportionnel à l'inverse de la viscosité,  $k_{La}$  augmente.
- ❖  $k_{La}$  peut diminuer avec la pression, car à forte pression, il y a coalescence des bulles et a diminué, donc  $k_{La}$  aussi.
- $k_{La}$  peut également augmenter, diminuer ou ne pas varier avec la température :
  - ❖ Si la température augmente, la viscosité diminue, et donc  $k_{La}$  étant proportionnel à l'inverse de la viscosité, il augmente.
  - ❖ Mais une température trop élevée favorise la coalescence des bulles de gaz et  $k_{La}$  peut donc diminuer.

Afin de connaître l'influence de différents paramètres sur le coefficient global de transfert de matière  $k_{La}$ , nous l'avons mesuré pour notre système dans différentes conditions de pression et de vitesse d'agitation, à une température fixée à 1°C.

### 3.2.2. Détermination expérimentale

La température est constante et fixée à 1°C. Au temps  $t=0$ , la pression dans le réacteur est portée brutalement à la pression d'exercice  $P_e$  (figure 3-12). L'ajustement en pression est fait par le débitmètre. L'agitation est lancée à  $t_w$ . La pression dans le réacteur diminue et le débitmètre fait l'appoint en gaz, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'apport de gaz à  $t_f$ .

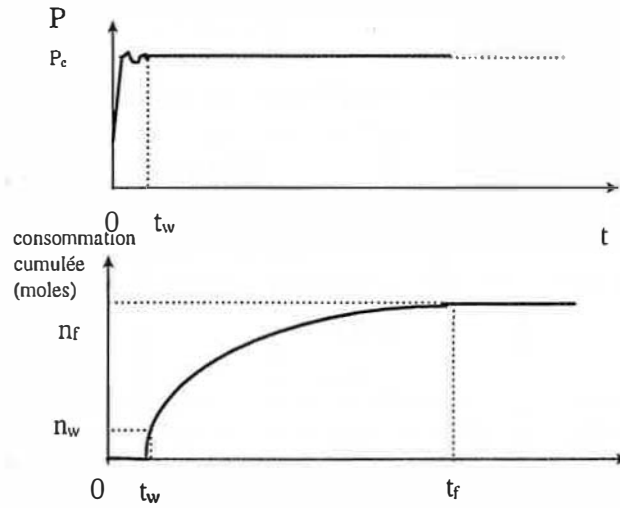


Figure 3-12

### Principe de la détermination expérimentale du coefficient global de transfert

La vitesse de transfert de matière s'écrit :

$$r = k_L a V_L (c_{ext} - c)$$

où  $c_{ext}$  désigne la concentration en gaz à l'interface et  $c$  celle au cœur de la solution.

Au temps  $t$  supérieur à  $t_w$  tout le méthane consommé est destiné à être solubilisé et on a :

$$V_L (c_{ext} - c) = n_f - n$$

où  $n$  désigne la consommation cumulée au temps  $t$  et  $n_f$  la consommation cumulée quand il n'y a plus absorption de gaz.

D'où :

$$\frac{dn}{dt} = k_L a (n_f - n)$$

Donc :

$$\frac{dn}{(n_f - n)} = k_L a dt$$

Après intégration entre  $t_w$  et  $t$  :

$$\ln \frac{n_f - n_w}{n_f - n} = k_L a (t - t_w)$$

Le tracé de  $\ln \frac{n_f - n_w}{n_f - n}$  en fonction de  $t$  permet d'obtenir  $k_L a$ .

### 3.2.3. Résultats

Nous avons déterminé la valeur du coefficient global de transfert dans le cas de l'eau pure pour des pressions d'exercice de 35, 45 et 55 bar et pour des vitesses d'agitation de 400, 500 et 600 rpm. Les résultats sont présentés dans le tableau 3-1 et sur la figure 3-13.

Tableau 3-1

Mesures de  $k_{La}$  à différentes pressions et vitesses d'agitation

	400 rpm			500 rpm			600 rpm		
	Mesures	Moyenne	Ecart-type	Mesures	Moyenne	Ecart-type	Mesures	Moyenne	Ecart-type
55 bar	0,0034	0,0035	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,0060	0,0059	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,012	0,012	$1,0 \cdot 10^{-3}$
	0,0038			0,0066			0,012		
	0,0034			0,0051			0,0135		
45 bar	0,0049	0,0051	$8,6 \cdot 10^{-4}$	0,0050	0,0050	$10^{-4}$	0,0082	0,0089	$1,1 \cdot 10^{-3}$
	0,0060			0,0051			0,0083		
	0,0043			0,0049			0,0101		
35 bar	0,0064	0,0064	$9,0 \cdot 10^{-4}$	0,0048	0,0048	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,0087	0,0080	$9,4 \cdot 10^{-4}$
	0,0074			0,0046			0,0083		
	0,0056			0,0051			0,0069		

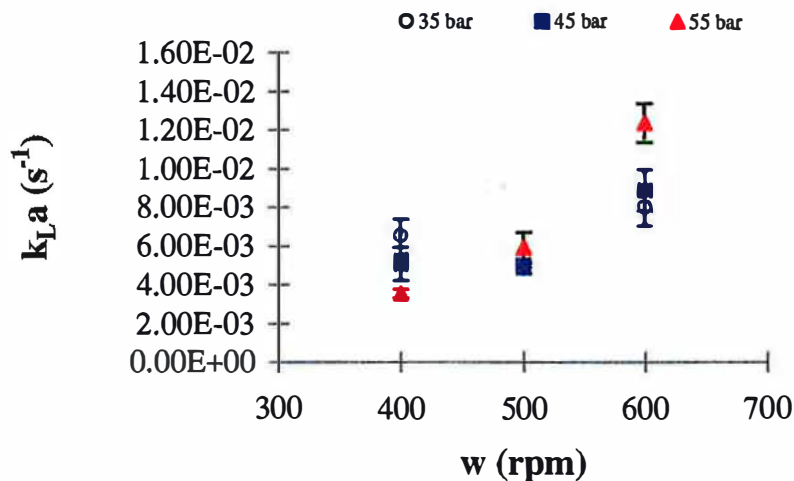


Figure 3-13

*Variation de la constante de transfert en fonction de l'agitation à différentes pressions*

$k_{La}$  augmente au-delà d'une valeur limite de la vitesse d'agitation de 500 rpm. Nous retrouvons l'augmentation de  $k_{La}$  à partir d'une certaine vitesse annoncée par Mehta et Sherma (1971)). Nous retrouvons également le fait qu'à une vitesse d'agitation fixée,  $k_{La}$  peut augmenter, ou diminuer quand la pression augmente.

Après la présentation du dispositif expérimental et des différents protocoles opératoires, la fin de ce chapitre sera consacrée aux résultats de la formation des hydrates en milieu eau pure.

Le but de ce travail de thèse est de juger de l'action d'un additif pour inhiber la formation des hydrates. Nous disposons de deux types de résultats :

- au niveau macroscopique : temps d'induction et vitesse de consommation du gaz,
- au niveau microscopique : les résultats relatifs à l'évolution de la granulométrie de la suspension dans le temps.

Pour des raisons de clarté, ces deux types de résultats seront présentés séparément.

### 3.3. Etude de la cristallisation de l'hydrate de méthane en première formation

#### 3.3.1. Mesures de temps d'induction

Une des grandeurs caractéristiques de l'action inhibitrice d'un additif est le temps d'induction ou temps de latence, c'est à dire le temps nécessaire à l'apparition des hydrates à partir du moment où le système eau/méthane gaz est dans les conditions de formation des hydrates. Cependant, la formation des hydrates en eau pure est un phénomène stochastique, c'est à dire que la formation des premiers cristaux (germination primaire homogène) est aléatoire, et le temps d'induction est très peu reproductible. Les problèmes qui se posent donc sont : une fois le système eau (additif éventuel)-méthane amené dans la zone de formation des hydrates, comment avoir un temps d'induction raisonnablement court et surtout reproductible ? Comment estimer l'action d'un additif par rapport à l'eau si les temps d'induction obtenus sont très dispersés ?

Le moyen généralement employé pour activer la formation d'hydrates à partir d'un milieu propre est l'utilisation d'un agent de nucléation. Une étude antérieure réalisée par Polidori (1991) dans ce même réacteur a mis en évidence que le sable de Fontainebleau (diamètre des particules compris entre 150 et 200  $\mu\text{m}$ ) à des concentrations de 0,05 et 0,1% en masse, était le meilleur agent nucléant pour faire de la germination primaire hétérogène. Nous avons mesuré des temps de latence à partir d'eau ultrapure n'ayant jamais formé d'hydrates, c'est à dire en utilisant le protocole de première formation. Nous nous sommes placés à différentes pressions et nous avons utilisé différents teneurs en sable.

Pour ces essais, nous avons déterminé le temps au bout duquel apparaissent les hydrates, c'est à dire le temps de latence ainsi que la consommation cumulée de gaz.

La figure 3-14 montre les différents temps d'induction obtenus pour des pressions allant de 40 à 75 bar.

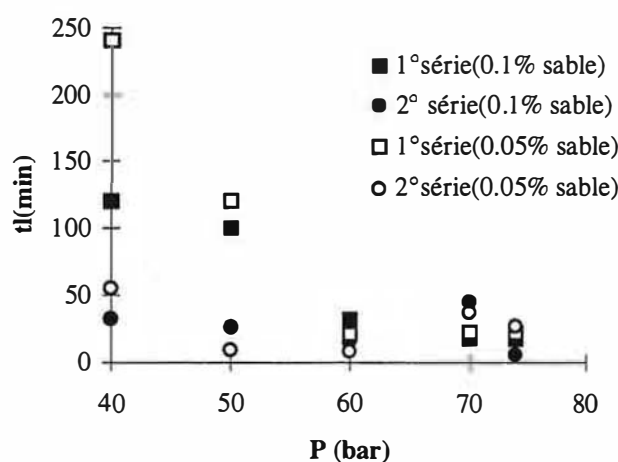


Figure 3-14

Détermination de temps d'induction en première formation



La figure 3-14 montre que le temps d'induction diminue quand la pression augmente. Ceci est logique car le temps d'induction est inversement proportionnel à la force motrice. On note également qu'il n'est pas possible d'obtenir des temps d'induction reproductibles, même à forte pression. En effet, les hydrates apparaissent après 18 et 45 minutes respectivement pour la première et la seconde série de mesures à 0,1% en sable à 70 bar, et des écarts d'environ 200 minutes sont notés pour les deux séries réalisées à 40 bar avec 0,05% de sable. Nous pouvons au mieux obtenir des temps d'induction allant de 18 minutes à une heure en se plaçant à des pressions supérieures ou égales à 60 bar.

Le fait de doubler la quantité d'agent nucléant diminue les écarts des temps de latence aux pressions les plus faibles (40 et 50 bar) et a peu d'effet aux pressions supérieures à 60 bar. Dans tous les cas, la dispersion des mesures reste très importante. Avec de tels écarts, il est donc impossible d'évaluer l'action d'un additif sur le temps de latence, et ceci même à forte pression. Car plus la pression sera élevée, moins les additifs seront performants et plus les temps d'induction seront courts.

Il faut donc utiliser un autre protocole expérimental pour réduire la dispersion des temps de latence et ainsi voir l'action d'un additif sur cette grandeur.

### 3.3.2. Vitesses de consommation du gaz

Pour ces mêmes expériences, nous avons mesuré la vitesse de consommation du méthane. La dépendance de la vitesse de consommation du gaz en fonction de la pression est illustrée par la figure 3-15.

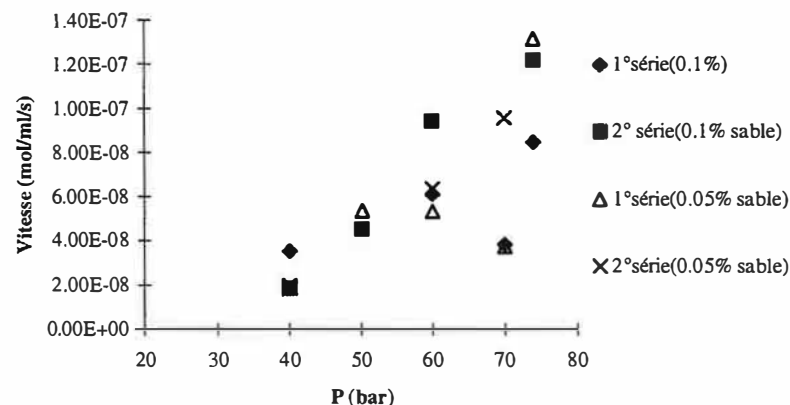


Figure 3-15

#### *Vitesses de consommation du gaz en première formation*

Les vitesses, à même pression, pour deux teneurs en sable et deux séries de mesure différentes sont moins dispersées que les temps d'induction. Elles sont d'autant moins dispersées que les pressions appliquées sont basses, contrairement à ce qui a été observé avec les temps de latence. En effet, à basse pression, le phénomène est moins rapide et nous disposons de plus de points pour mesurer la consommation en gaz et en déduire la vitesse de consommation. La vitesse varie de façon exponentielle avec la pression et ne dépend que de la pression à température fixée. Ce comportement a été mentionné dans la littérature (Herri (1996), Polidori (1991)).

### 3.3.3. Conclusion

Il n'est pas possible d'avoir des temps d'induction reproductibles en première formation, même à forte pression et en présence d'un agent de nucléation. Dans ces conditions, il est donc impossible de voir l'action d'un additif sur le temps d'induction. Nous avons donc cherché à mettre au point un protocole qui permette d'avoir des temps d'induction reproductibles. Les vitesses de consommation de gaz sont moins dispersées, mais contrairement aux temps d'induction, la précision sur ces grandeurs est moins bonne aux pressions élevées.

### 3.4. Protocole optimisé - Influence des paramètres opératoires

Dans ce paragraphe, nous traiterons de l'influence des paramètres opératoires sur les mesures macroscopiques (temps de latence et vitesse de consommation) et sur les mesures microscopiques (diamètre moyen et nombre de particules). Cette étude nous permettra d'optimiser nos conditions opératoires afin de quantifier les performances des additifs.

#### 3.4.1. Temps de latence

Nous utilisons le protocole opératoire optimisé tel qu'il a été décrit au paragraphe 3.1.3.3.. Le principe est rappelé sur la figure 3-16.

Nous rappelons que  $t_s$  désigne le temps de surdissociation et  $t_l$  le temps de latence.

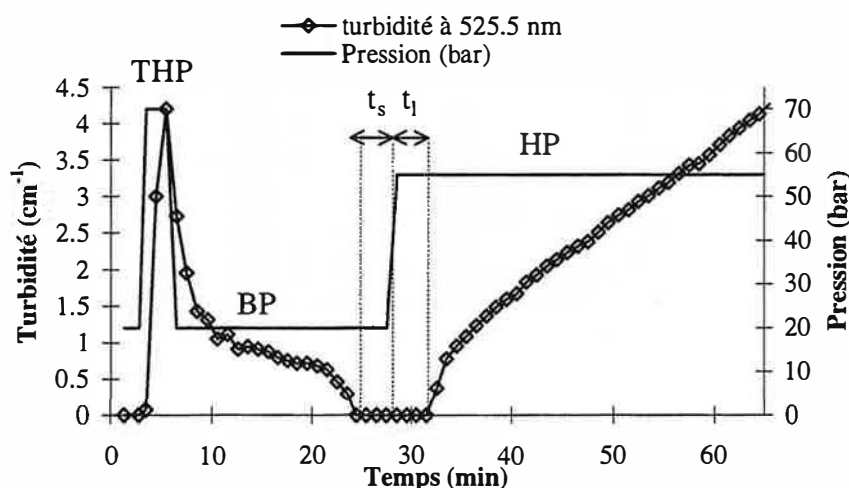


Figure 3-16

#### Principe du protocole opératoire optimisé

Le temps de surdissociation correspond au moment où la sonde ne voit plus de particules dans le milieu (turbidité nulle figure 3-16). Ceci veut dire que les particules, visibles quelques instants auparavant, ont continué à se dissocier et ont des tailles ou une fraction volumique inférieures au seuil de détection de la sonde. Pendant le temps de surdissociation, nous restons dans des conditions où les hydrates se dissocient à basse pression. En conséquence, ces particules invisibles vont avoir des tailles qui continuent à décroître jusqu'à disparaître si  $t_s$  est très long. En résumé, le temps de surdissociation conditionne le niveau de structuration du milieu (nombre de noyaux dans le milieu). Ce protocole permet de faire de la germination contrôlée.

Les temps de latence en fonction des temps de surdissociation et en fonction de la pression pour l'eau pure et à 400 rpm sont donnés dans le tableau 4-2 et représentés par la figure 3-17.

Tableau 3-2

*Temps de latence en fonction du temps de surdissociation et de la pression à 400 rpm*

	$t_s$ (min)	$t_l$ (min)	moyenne	écart-type
35 bar	5	5-7-7	6,3	1,15
35 bar	10	15-13	14,0	0,71
45 bar	5	5-5-4-3-4	3,5	0,84
45 bar	20	27-25-3-15-16	17,2	9,55
55 bar	5	4-5	4,5	0,71
60 bar	5	0-0	0,0	0,00

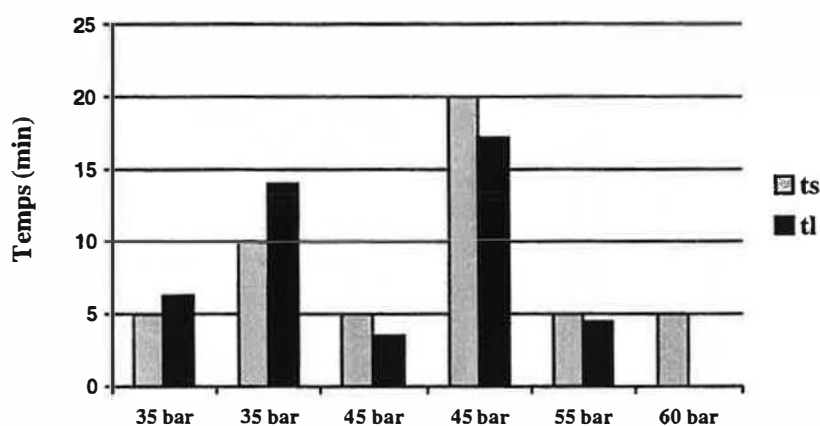


Figure 3-17

*Temps de latence pour différents temps de dissociation en fonction de la pression à 400 rpm*

Pour un temps de surdissociation de 5 minutes, nous obtenons pour chaque pression des temps de latence reproductibles et nous constatons que le temps de latence diminue quand la pression augmente. Il est de 6,3 min à 35 bar et de 0 min à 60 bar.

Quelle que soit la pression (35 ou 45 bar), le temps de latence augmente avec le temps de surdissociation.

Pour un temps de surdissociation de 10 minutes, à 45 bar, nous obtenons aussi des temps de latence reproductibles. Par contre, pour un temps de surdissociation de 20 minutes, à 45 bar, les temps de latence sont dispersés.

En effet, pour des temps de surdissociation de 5 à 10 min, la solution contient encore des germes et présente donc un état structuré que l'on peut maîtriser au moyen de la surdissociation. Au contraire, pour un temps de surdissociation de 20 min, la solution contient moins de germes, les molécules d'eau ne sont plus associées et la seconde formation est plus proche d'une première formation, avec des temps d'induction plus dispersés.

Les résultats donnant le temps de latence pour un temps de surdissociation fixé à 5 minutes pour l'eau pure à différentes pressions et à 500 rpm sont donnés dans le tableau 3-3 et représentés par la figure 3-18 :

Tableau 3-3

*Temps de latence pour  $t_s = 5$  minutes en fonction de la pression, à 500 rpm*

	$t_l$ (min)	moyenne	écart-type
<b>35 bar</b>	10-5-5-6-4	6,0	2,34
<b>45 bar</b>	3-2-3	2,7	0,58
<b>55 bar</b>	0-0	0,0	0,00

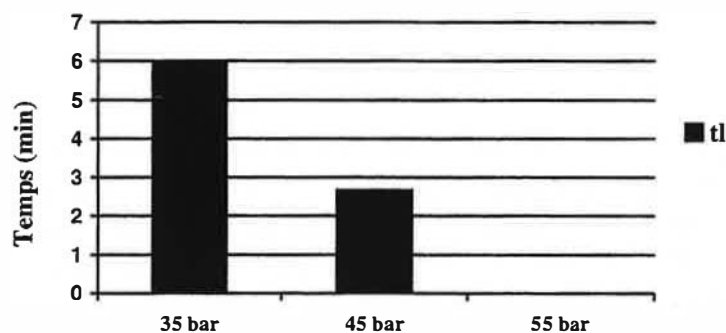


Figure 3-18

*Temps de latence pour  $t_s = 5$  minutes en fonction de la pression, à 500 rpm*

Comme dans le cas des expériences à 400 rpm, à 500 rpm, un temps de surdissociation de 5 minutes permet aussi de contrôler le temps de latence. Nous observons également que pour un temps de surdissociation de 5 minutes, le temps de latence diminue quand la pression augmente.

Nous avons représenté, sur la figure 3-19, les temps de latence à différentes pressions et vitesses d'agitation pour un temps de surdissociation fixé à 5 min.

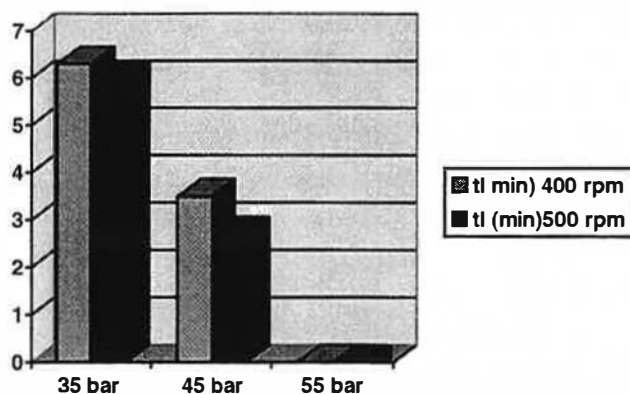


Figure 3-19

*Effet de la pression et de la vitesse d'agitation sur le temps de latence*

Nous constatons que le temps de latence diminue quand la pression augmente à vitesse d'agitation fixée et qu'il diminue également quand l'agitation augmente à pression fixée.

Nous avons également pu mesurer les vitesses de consommation du gaz en deuxième formation à 400 et 500 rpm avec ce même protocole opératoire optimisé. Elles sont données sur la figure 3-20. Il est impossible de mesurer une vitesse de consommation à 55 bar et 500 rpm, la cristallisation étant trop rapide, nous ne disposons pas de suffisamment de mesures pour l'évaluer avec une précision acceptable.

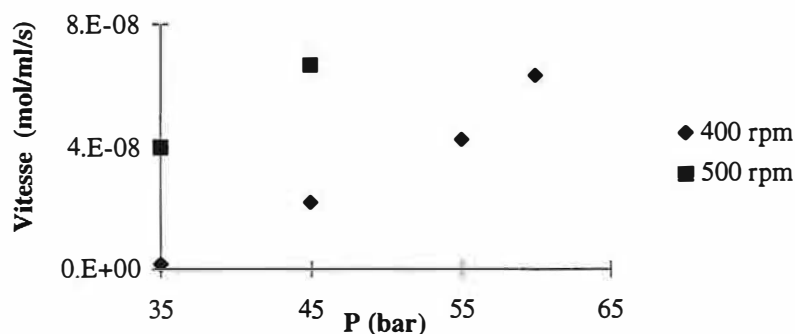


Figure 3-20

#### *Vitesse de consommation en gaz en seconde formation*

Comme le montre la figure 3-20, nous retrouvons l'augmentation de la vitesse de consommation du gaz avec la pression. Ce résultat est analogue à celui obtenu dans le cas de la première formation. D'autre part, la vitesse augmente avec l'agitation pour une même pression. Ceci est logique car le transfert de matière croît avec l'agitation.

En conclusion, nous avons optimisé le protocole opératoire et nous obtenons des temps d'induction reproductibles pour des temps de surdissociation fixés à 5 ou 10 minutes. Ainsi, pour un temps de surdissociation de 5 minutes, le temps de latence diminue quand la pression augmente à vitesse d'agitation fixée et diminue quand l'agitation augmente à pression fixée. La vitesse de consommation augmente avec la pression (resp. la vitesse d'agitation) à vitesse d'agitation (resp. à pression) fixée.

### 3.4.2. Granulométrie des particules d'hydrate

Nous avons optimisé le protocole opératoire et défini un temps de surdissociation optimum de 5 minutes pour avoir des résultats macroscopiques (temps de latence et vitesse de consommation) cohérents. Dans cette partie, nous allons observer les réponses de l'appareillage relatives aux résultats microscopiques de granulométrie. La connaissance de l'influence de la pression et de la vitesse d'agitation sur la granulométrie constitue une base pour quantifier ultérieurement les performances des additifs. Les résultats granulométriques que nous allons systématiquement exploiter sont :

- l'évolution du diamètre moyen dans une fenêtre de mesure comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  (la partie de la distribution granulométrique comprise entre 0 et 10  $\mu\text{m}$  peut être évaluée par continuité d'autant plus que les simulations du processus de cristallisation présenté ultérieurement valident cette extrapolation),
- l'évolution du nombre de particules.

**Remarque :** Les hydrates ont une densité inférieure à celle de l'eau, ils ont donc tendance à remonter à l'interface gaz/liquide. C'est le phénomène de crémage. Selon l'importance du crémage, la sonde voit une quantité de particules différente. Afin de savoir si la vitesse d'agitation

modifie le crémage, nous avons déterminé la fraction de particules vues par la sonde par rapport à la quantité de gaz injectée dans le réacteur par le débitmètre pour faire des hydrates, par le calcul de  $\frac{V_{pturb}}{V_{pGPIB}}$ . Ce rapport (qui fluctue beaucoup) est compris entre 20 et 30% et ne varie pas de façon significative avec la pression ou la vitesse d'agitation. Donc, dans toutes les mesures granulométriques que nous présentons, la sonde voit toujours à peu près la même proportion de particules.

Dans la suite de l'étude (eau/méthane et eau+additif/méthane), nous garderons un temps de surdissociation fixé à 5 minutes. De même, la température restera fixée à 1°C.

### 3.4.2.1. Effet de la pression

Des expériences ont été réalisées à 35, 45, 55 et 60 bar et à 400 rpm pour l'eau pure. L'effet de la pression sur le diamètre moyen est représenté sur la figure 3-21 :

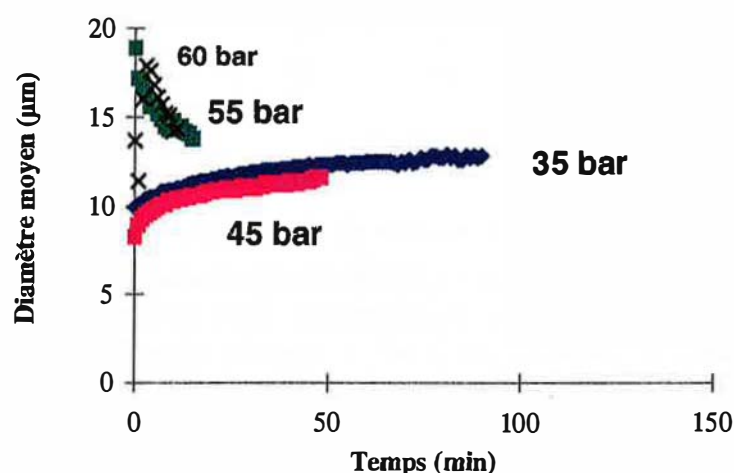


Figure 3-21

*Effet de la pression sur le diamètre moyen à 1°C et 400 rpm pour l'eau pure*

Nous constatons que plus la pression augmente, plus le temps de mesure est court. Ceci est logique car à forte pression, la sursaturation est plus élevée et la croissance cristalline plus rapide. La sonde est donc plus rapidement saturée (le milieu devient si turbide que la lumière n'est plus transmise).

Nous observons deux types de comportements en fonction de la pression appliquée. Aux pressions les plus faibles (35 et 45 bar), le diamètre moyen augmente légèrement aux premiers instants de la formation puis reste relativement stable. Aux pressions les plus élevées (55 et 60 bar), les particules sont grosses au début de la réaction, puis le diamètre moyen chute au cours du temps.

La figure 3-22 montre l'évolution du nombre de particules en fonction de la pression.

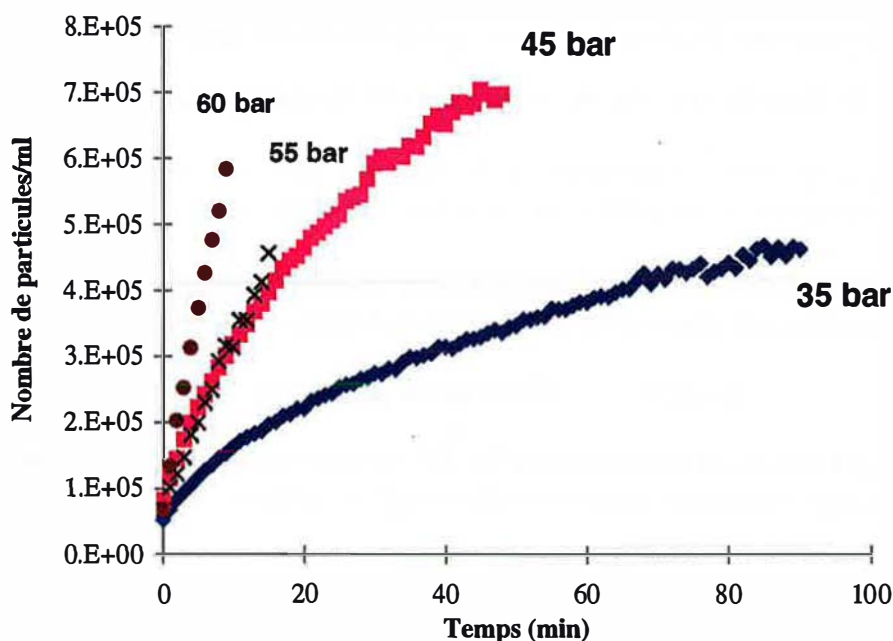


Figure 3-22

*Effet de la pression sur le nombre de particules à 1°C et 400 rpm pour l'eau pure*

Nous observons également deux types de comportements distincts. A basse pression (35 et 45 bar), la forme de la courbe est logarithmique alors qu'à forte pression (55 et 60 bar), la croissance du nombre de particules est plutôt de type exponentielle.

Ainsi, à 35 et 45 bar, le capteur turbidimétrique voit moins de particules qu'à 55 et 60 bar, et elles sont plus petites.

Des expériences ont été conduites dans les mêmes conditions, mais en augmentant la vitesse d'agitation à 500 rpm à 35 et 45 bar. A 55 et 60 bar, la formation des hydrates est trop brutale pour pouvoir réaliser des mesures turbidimétriques, la sonde étant rapidement saturée. La figure 3-23 montre l'évolution du diamètre moyen au cours du temps.

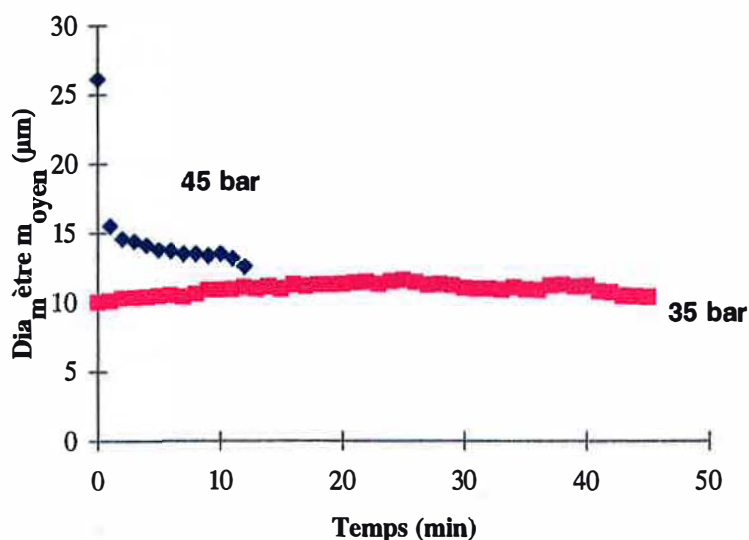


Figure 3-23

*Effet de la pression sur le diamètre moyen à 1°C et 500 rpm pour l'eau pure*

A 35 bar le diamètre moyen est voisin de 10  $\mu\text{m}$  (augmentation très légère puis diminution faible). La forme de la courbe est légèrement concave. Par contre, à 45 bar il diminue de façon significative. La figure 3-24 représente l'évolution du nombre de particules :

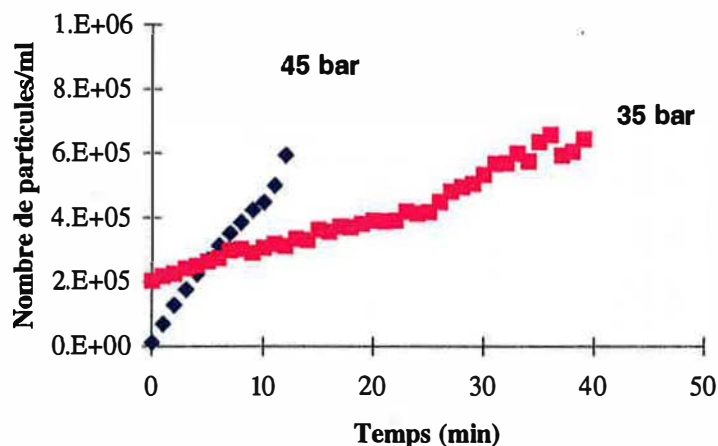


Figure 3-24

*Effet de la pression sur le diamètre moyen à 1°C et 500 rpm pour l'eau pure*

A 35 bar, la croissance du nombre de particules est modérée pendant les 25 premières minutes, puis devient plus forte. Ce phénomène se produit au moment où le diamètre moyen diminue légèrement (figure 3-23).

A 45 bar, la variation du nombre de particules est exponentielle.

A 500 rpm, nous retrouvons deux types de comportement. A 35 bar, pendant la première moitié de l'expérience, le diamètre moyen augmente légèrement et le nombre de particules augmente de façon modérée. Puis, le diamètre moyen diminue, ce qui correspond à une croissance plus forte du nombre de particules. A 45 bar, le diamètre moyen chute fortement et le nombre de particules augmente de façon rapide.

Par ailleurs, le passage d'un comportement (augmentation du diamètre moyen, augmentation modérée du nombre de particules) à un comportement (chute du diamètre moyen, croissance exponentielle du nombre de particules) se fait à une pression plus faible à 500 rpm qu'à 400 rpm (45 bar au lieu de 55 bar). Ceci est cohérent car une agitation plus forte se traduit par :

- une amélioration du transfert de gaz et une accélération de la formation,
- une plus grande importance de la fragmentation (c'est à dire la génération de petites particules par des chocs).

### 3.4.2.2. Effet de la vitesse d'agitation

Les expériences ont été réalisées à 35 bar avec des vitesses d'agitation de 400, 500 et 600 rpm. L'influence de l'agitation sur le diamètre moyen pour l'eau pure est représentée sur la figure 4-25. L'influence de l'agitation sur le nombre de particules pour l'eau pure est représentée sur la figure 3-26.



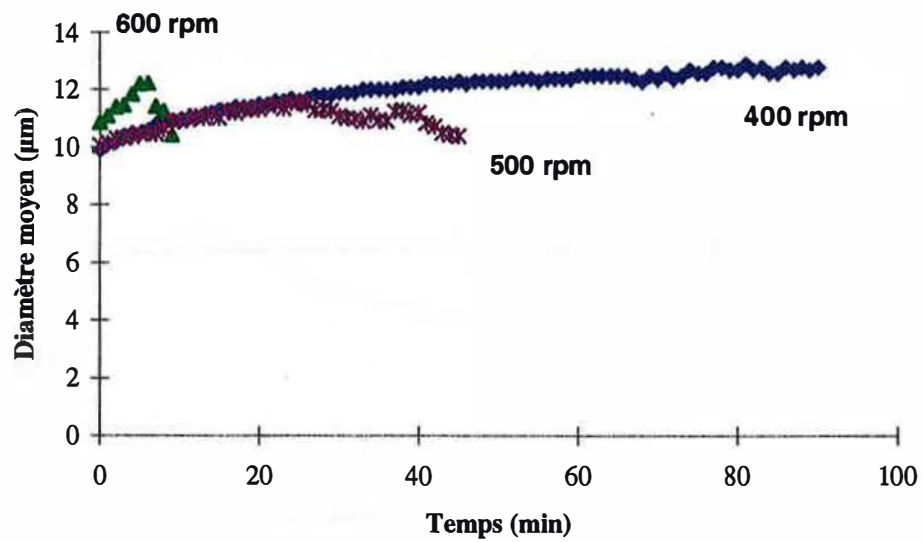


Figure 3-25

*Effet de l'agitation sur le diamètre moyen à 1°C et 35 bar pour l'eau pure*

Nous constatons que plus la vitesse d'agitation augmente, plus le temps d'expérience est court, la sonde étant plus vite saturée. Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, l'agitation augmente le transfert de matière et accélère le processus de formation des hydrates.

Le diamètre moyen augmente modérément à 400 rpm, tandis qu'il passe par un maximum et diminue à 500 et 600 rpm.

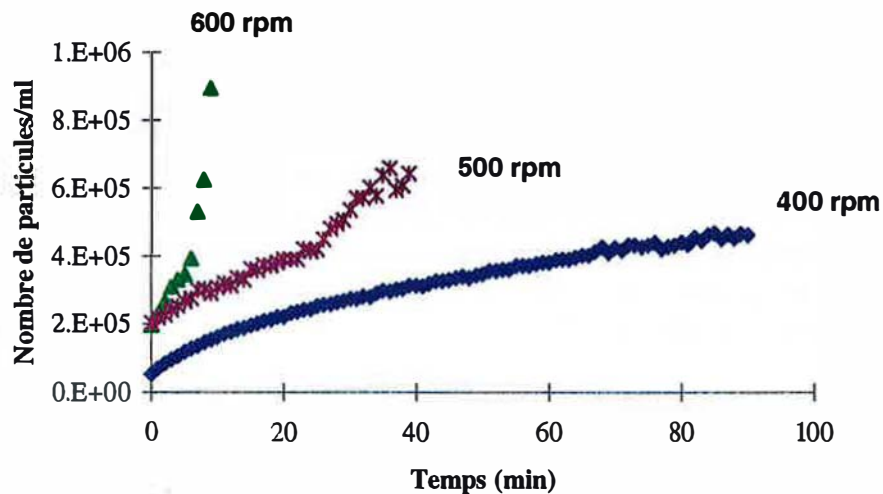


Figure 3-26

*Effet de l'agitation sur le nombre de particules à 1°C et 35 bar pour l'eau pure*

Nous avons une augmentation logarithmique du nombre de particules à 400 rpm et exponentielle à 600 rpm. A 500 rpm, la croissance du nombre de particules est d'abord modérée, puis rapide. Le changement de comportement est observé au temps où le diamètre moyen commence à décroître.

Nous retrouvons donc les deux comportements limites :

- augmentation du diamètre moyen, augmentation modérée du nombre de particules,
- chute du diamètre moyen, croissance exponentielle du nombre de particules.

Quand l'agitation est plus forte, la formation d'hydrates est plus rapide et le temps d'observation plus court. L'augmentation de l'agitation améliore le transfert gaz/liquide, diminue le crémage et favorise les chocs particule/particule et particule /paroi (fragmentation).

Nous avons réalisé des expériences à une pression de 45 bar et pour des vitesses d'agitation de 400 et 500 rpm. Les évolutions des diamètres moyens et des nombres de particules sont représentées sur les figures 3-27 et 3-28 :

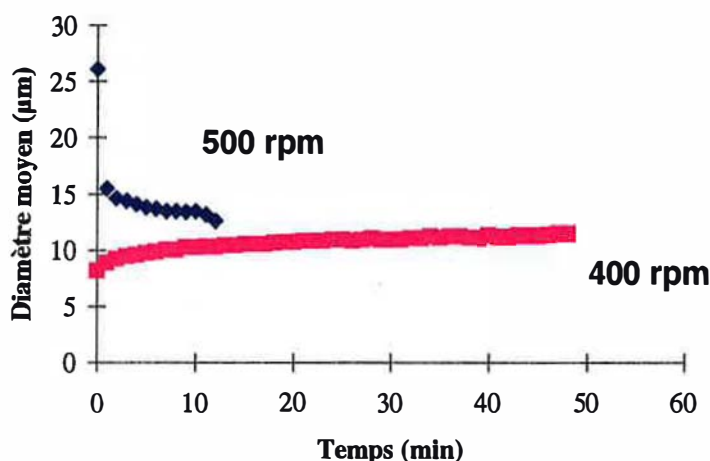


Figure 3-27

*Effet de l'agitation sur le diamètre moyen à 1°C et 45 bar pour l'eau pure*

Nous constatons que plus la vitesse d'agitation augmente, plus le temps d'expérience est court, à cause de la saturation du capteur turbidimétrique du au transfert de matière accru à forte vitesse d'agitation.

Le diamètre moyen augmente modérément à 400 rpm, tandis qu'il diminue à 500 rpm.

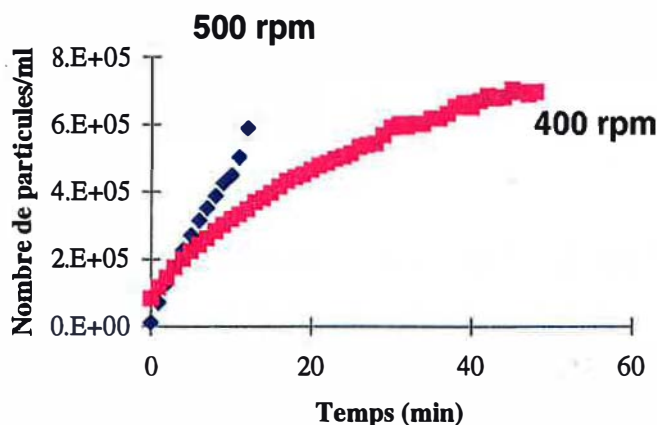


Figure 3-28

*Effet de l'agitation sur le nombre de particules à 1°C et 45 bar pour l'eau pure*

Nous avons une augmentation logarithmique du nombre de particules à 400 rpm et exponentielle à 500 rpm. Nous retrouvons encore les deux comportements limites : augmentation

du diamètre moyen, augmentation modérée du nombre de particules, chute du diamètre moyen, croissance exponentielle du nombre de particules.

### 3.4.2.3. Conclusion

L'ensemble des expérimentations menées en milieu eau pure en faisant varier la pression et la vitesse d'agitation nous ont permis d'émettre les conclusions suivantes.

Premièrement, plus la force motrice (resp. la vitesse d'agitation) est élevée, plus la formation d'hydrates est rapide et plus le temps d'acquisition granulométrique est court.

Deuxièmement, nous avons mis en évidence deux comportements types :

- une augmentation du diamètre moyen, accompagnée d'une augmentation modérée ou de type logarithmique du nombre de particules aux faibles forces motrices (resp. aux faibles vitesses d'agitation),
- une chute du diamètre moyen avec une croissance exponentielle du nombre de particules pour les fortes pressions (resp. les fortes vitesses d'agitation).

La figure 3-29 indique dans quelles conditions de pression et de vitesse d'agitation ces comportements sont retrouvés:

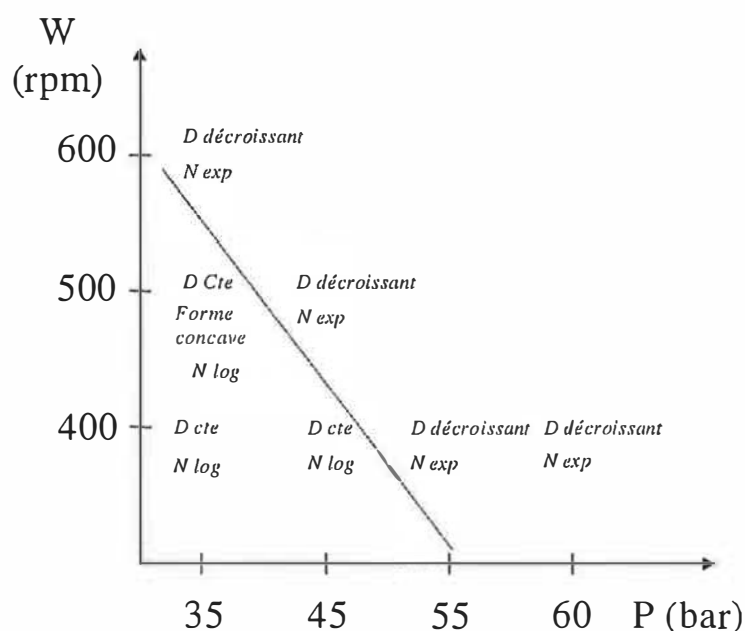


Figure 3-29

#### Carte des comportements granulométriques en eau pure

Ces deux types de comportements, fonction de la force motrice ou du transfert de matière, seront interprétés par le modèle cinétique afin d'identifier les processus élémentaires de cristallisation prépondérants dans chaque type de comportement.

Toutes les conclusions relatives à l'effet des paramètres opératoires sur la granulométrie des particules d'hydrate dans le cas de l'eau pure seront retrouvés pour les solutions d'additifs. Le but de l'étude de ces additifs sera ensuite d'évaluer si ces derniers induisent oui ou non des changements de comportement et dans quelle mesure ils sont affectés.

## 4. PERFORMANCES DES ADDITIFS

Le but de ce travail de thèse est la compréhension des mécanismes d'action d'additifs inhibiteurs cinétiques de l'hydrate de méthane. Une présélection d'additifs inhibiteurs cinétiques a été réalisée en utilisant l'hydrate de tétrahydrofurane qui présente l'avantage de se former à pression atmosphérique suivant un protocole de test mis au point par Sloan (Christiansen et Sloan (1994)). Les additifs qui présentent des performances intéressantes ont ensuite été étudiés en réacteur haute pression sur les hydrates de gaz. Cette procédure a permis d'identifier une famille de copolymères AA/AMPS présentant de bonnes performances sur l'hydrate de tétrahydrofurane. Une étude systématique a été entreprise pour comprendre l'efficacité ou les limites d'efficacité de ces additifs sur la cristallisation de l'hydrate de méthane.

Ainsi, notre but est de dégager des tendances types, des comportements modèles (comme nous venons de la faire pour l'eau pure) en faisant varier différents paramètres du copolymère (composition, masse moléculaire moyenne et concentration). Toutes ces études seront faites dans différentes conditions de pression et de vitesse d'agitation, puisque nous venons de voir dans le cas de l'eau pure que la force motrice et les conditions hydrodynamiques ont beaucoup d'influence sur les résultats macroscopiques et microscopiques.

Ce chapitre présente successivement les mesures du coefficient global de transfert  $k_L a$  en présence d'additifs puis l'effet de différents copolymères AA/AMPS sur l'hydrate de méthane en fonction du taux d'AMPS dans le copolymère, de la masse moléculaire moyenne et de la concentration des copolymères.

Dans chaque partie, nous observons les effets de ces différents additifs premièrement sur les paramètres macroscopiques puis sur les évolutions microscopiques. Les paramètres macroscopiques (temps de latence et vitesse de consommation du gaz) sont reliés aux performances du copolymère lors de son application industrielle (inhibition totale de la formation des hydrates). Les paramètres microscopiques (diamètre moyen et nombre de particules) vont nous permettre d'obtenir des données utilisables dans le modèle cinétique et ainsi, nous l'espérons, de mieux appréhender les processus élémentaires de cristallisation affectés par la présence d'additif.

#### 4.1. Détermination du coefficient global de transfert de matière $k_{La}$ lors de la solubilisation du méthane gazeux dans la solution d'additif

Avant tout, il faut déterminer si le transfert de matière est affecté par le polymère (soit parce qu'il existerait une affinité particulière méthane/polymère, soit parce que la viscosité de la solution de polymère est plus élevée que celle de l'eau, ce qui est plus vraisemblable). Avant de comparer les résultats relatifs aux additifs avec ceux de l'eau pure, il faut s'assurer que ces deux types de données sont comparables.

Nous avons déterminé la valeur du coefficient global de transfert pour des solutions à 0,5% en poids de matière active de copolymères à différents taux en AMPS. La viscosité de ces solutions est par ailleurs mesurée à 1°C au Carri Med, la description de cet appareil est donnée en annexe D. Nous avons utilisé le protocole expérimental tel qu'il est décrit au chapitre 3.2.2.. La pression d'exercice est de 55 bar et la vitesse d'agitation de 400 rpm. Pour l'eau et dans ces conditions de pression et d'agitation, nous avons  $k_{La} = 3,5 \cdot 10^{-3}$  (+/-  $2,3 \cdot 10^{-4}$ )  $s^{-1}$ .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4-1.

Tableau 4-1

*Détermination du coefficient global de transfert gaz liquide pour différentes solutions de copolymère*

Echantillon	20, 418 000	30, 660 000	50, 724 000	60, 887 000	80, 1 008 000	100, 1 092 000
%AMPS	20	30	50	60	80	100
Viscosité (mPa.s)	17,28	25,25	32,28	25,17	18,46	17,06
$k_{La}$ (1/s)	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Les figures 4-1 et 4-2 présentent la variation du coefficient global de transfert en fonction de la viscosité et du taux en AMPS.

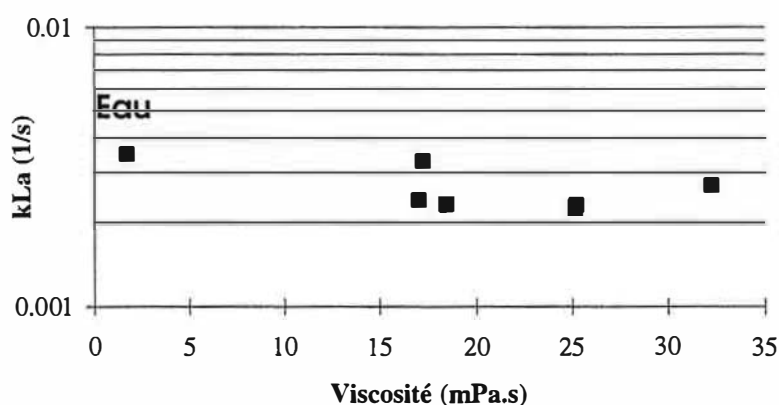


Figure 4-1

*Variation du coefficient global de transfert gaz liquide en fonction de la viscosité*

Le coefficient global de transfert de matière ne semble pas dépendre clairement de la viscosité des solutions de copolymère aux incertitudes de mesure près et dans le domaine de viscosité considéré. Ces copolymères ne modifient pas de façon sensible le transfert gaz/liquide dans ce domaine de viscosité.

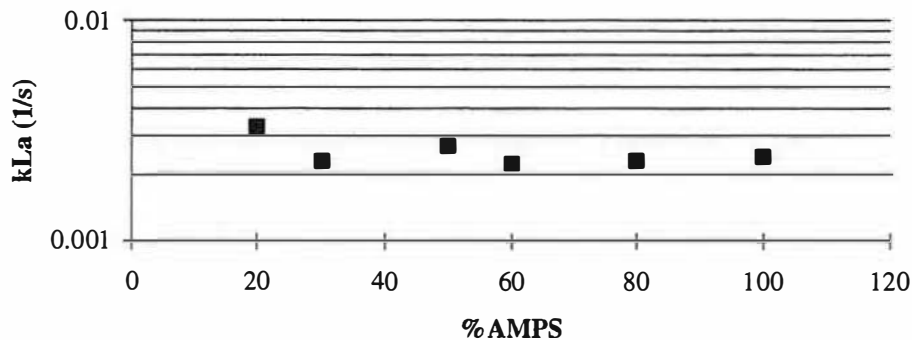


Figure 4-2

#### *Variation du coefficient global de transfert gaz liquide en fonction du taux en AMPS*

Excepté le copolymère à 20% en AMPS, le coefficient global de transfert ne varie pas de façon significative avec le taux en AMPS des polymères.

Il semble donc que ces copolymères n'ont pas d'action significative sur l'absorption de méthane dans l'eau.

#### **4.1.1. Conclusion**

Nous n'observons pas de variation sensible de  $k_{La}$  avec le taux en AMPS ou la viscosité des solutions sur un intervalle de viscosité compris entre 17,06 et 32,28 mPa.s. Il n'est pas possible de dégager de tendance.

Nous verrons par la suite que certains polymères dans des conditions de pression et d'agitation données augmentent la vitesse de consommation de gaz qui est proportionnelle au  $k_{La}$ . Afin de savoir si ces additifs avaient vraiment un effet sur le transfert de matière, nous avons mesuré pour ces additifs le  $k_{La}$  dans ces mêmes conditions de pression et d'agitation. Nous avons systématiquement retrouvé un  $k_{La}$  similaire à celui de l'eau pure à ces mêmes pression et vitesse d'agitation.

### **4.2. Influence du taux en AMPS**

#### **4.2.1. Etude pour des taux en AMPS de 25 à 80% à différentes pressions et à 400 rpm**

##### **4.2.1.1. Temps de latence et vitesse de consommation du gaz**

Cette étude a été réalisée en seconde formation, à 1°C, à 400 rpm avec un temps de surdissociation de 5 minutes. Nous nous sommes placés à 3 pressions différentes : 35, 45 et 55 bar. Nous avons utilisé les additifs à 25, 40, 50, 60 et 80% molaire en AMPS. Leur masses

moléculaires moyennes en poids sont comprises entre 603 000 et 1 263 000 g/mol (cf chapitre 2, tableau 2-1). Les additifs sont utilisés à 0,15% en masse de matière active.

Les résultats concernant le temps de latence ( $t_l$ ) et la vitesse de consommation de gaz ( $r$ ) sont présentés dans le tableau récapitulatif 4-2.

Tableau 4-2

*Performances des copolymères AA/AMPS sur le temps de latence et la vitesse de consommation de gaz*

Echantillon Taux en AMPS	Viscosité de la solution d'additif à 1°C (mPa.s)	35 bar		45 bar		55 bar	
		$t_l$ * (min)	$r \cdot 10^8$ (mol/mL/s)	$t_l$ * (min)	$r \cdot 10^8$ (mol/mL/s)	$t_l$ * (min)	$r \cdot 10^8$ (mol/mL/s)
eau	1,73	6,3 (2,5)	0,17	3,3 (0,89)	2,2	4,5 (0,58)	4,3
25, 603 000 25% AMPS	12,0	19 1 essai	ND	12,3 (0,58)	2,3	2,0 (1,0)	7,0
40, 753 000 40% AMPS	13,7	101 (16)	ND	20,5 (2,1)	ND	2,0 (0,00)	7,0
50, 1 263 000 50% AMPS	14,1	25 - au moins 2h10	ND	15 (4,5)	1,6	3,0	1,4
60, 769 000 60% AMPS	11,8	10 1 essai	ND	13 (1,7)	ND	3,3 (1,5)	7,1
80, 947 000 80% AMPS	12,1	12 1 essai	ND	15 (4,1)	2,6	1,3 (0,58)	12,9

\* : Sauf indication, les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes sur au moins trois essais et les écart-types sont donnés entre parenthèses.

A 35 bar et 400 rpm, tous les copolymères prolongent le temps de latence mais il se dégage un optimum pour un taux en AMPS entre 40 et 50%. Dans ce cas le temps de latence est bien plus grand (1h30 environ pour le 40% en AMPS au lieu de 10-20 minutes pour les 25, 60 et 80% en AMPS).

A 45 bar, tous les copolymères, quelque soit leur taux en AMPS prolongent le temps d'induction de façon équivalente (entre 12 et 20 minutes). Nous n'avons pu mesurer une vitesse de consommation que dans le cas du copolymère à 50% d'AMPS. Cet échantillon réduit la vitesse de consommation du gaz de manière assez significative. Ce copolymère ne modifiant pas le  $k_{La}$ , nous en concluons que le copolymère à 50% en AMPS ralentit globalement les processus de formation des hydrates. On note toutefois que cet échantillon particulier a une masse moléculaire moyenne en poids sensiblement plus élevée que celle des autres échantillons et de fait une viscosité légèrement plus importante. Cependant, l'hypothèse d'un effet viscosité seul ne tient pas. En effet,

la différence de viscosité entre les solutions de copolymères à 80 et 50% en AMPS n'est que de 2 mPa.s et les performances sont radicalement différentes.

A 55 bar, aucun des copolymères ne parvient à prolonger le temps de latence, la force motrice étant trop importante. Nous retrouvons ici un comportement classique des additifs lorsque la sursaturation devient trop importante (comme nous avons pu le voir dans la partie bibliographie en 1.2.3.4.) : le développement du cristal est rapide et l'additif n'a plus le temps de s'adsorber. Le seul effet noté est une réduction importante de la vitesse de consommation du gaz en présence du copolymère à 50% en AMPS. A l'inverse, les autres copolymères augmentent la vitesse de consommation par rapport à celle du blanc. Nous avons vérifié par des mesures complémentaires que ces copolymères ne changeaient pas le  $k_{La}$ , donc l'absorption gaz/liquide, par rapport au blanc à 55 bar et 400 rpm. Le fait que pour ces additifs, la vitesse de consommation soit supérieure à celle du blanc est du à la rapidité d'apparition des cristaux qui conduit à, (comme nous l'avons expliqué au chapitre 3), une large incertitude sur la mesure et à une surestimation de la vitesse de consommation du gaz à cette force motrice.

En conclusion, il se dégage un optimum d'efficacité sur le temps de latence et la vitesse de consommation du gaz pour un taux molaire en AMPS compris entre 40 et 50%. Toutes choses étant égales par ailleurs, l'efficacité des copolymères sur les temps de latence dépend de la pression appliquée au système. A 35 bar, tous les additifs prolongent le temps de latence, alors qu'à 55 bar ces mêmes additifs donnent un temps de latence inférieur au blanc. Les performances d'un additif varient donc avec la force motrice, comme mentionné dans la littérature. A forte force motrice, le développement du cristal est plus rapide et l'additif n'a pas le temps de s'adsorber efficacement sur les particules.

#### • Bilan

La figure 4-3 récapitule l'influence du taux molaire en AMPS sur le temps de latence aux différentes pressions étudiées.

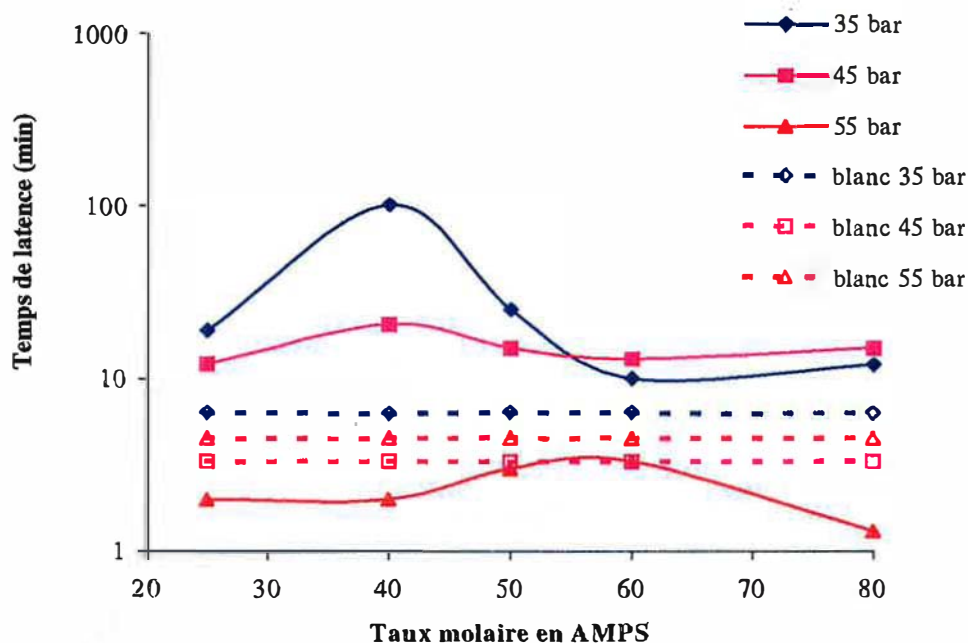


Figure 4-3

*Bilan sur le temps de latence*



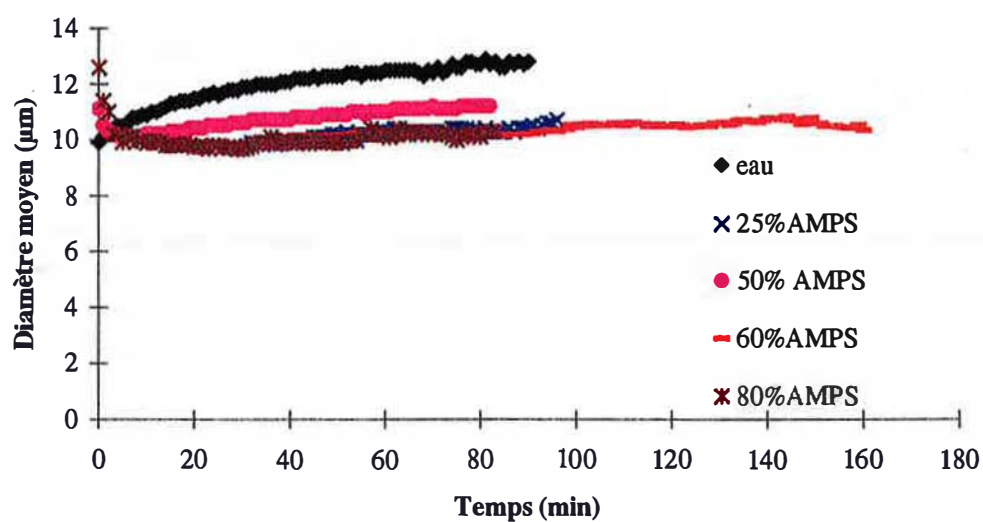


Figure 4-4

Performances des copolymères AA/AMPS sur le diamètre moyen à 35 bar et 400 rpm

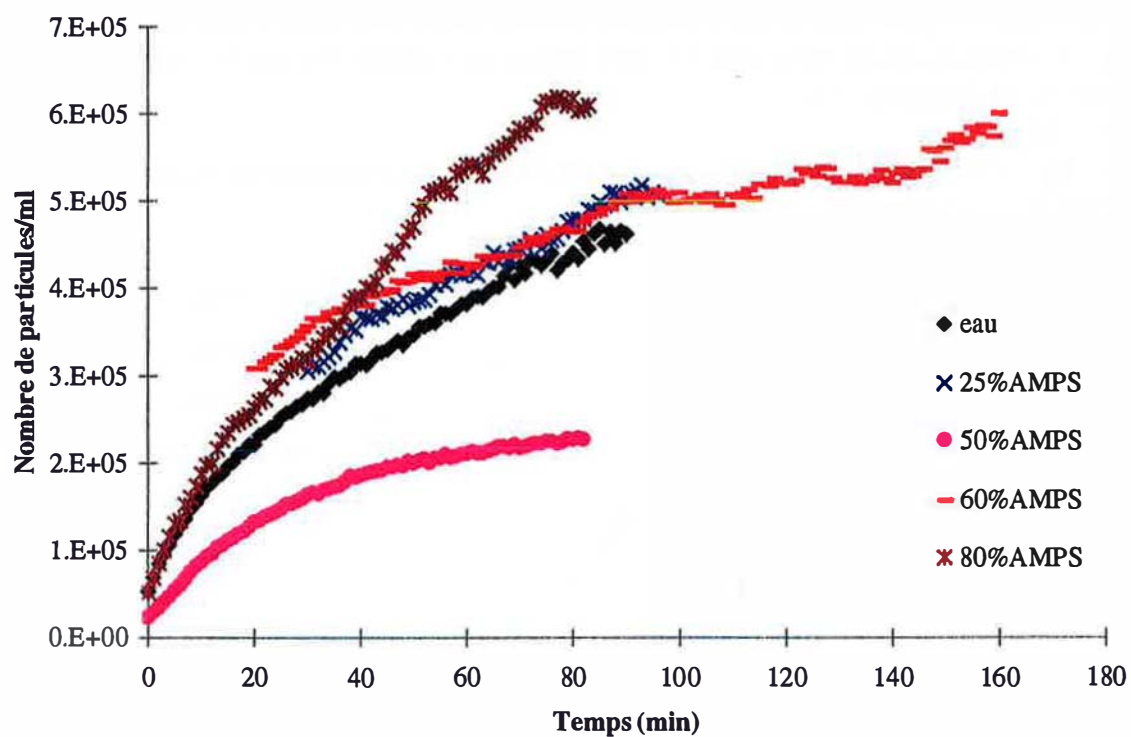


Figure 4-5

Performances des copolymères AA/AMPS sur le nombre de particules à 35 bar et 400 rpm

#### 4.2.1.2. Granulométrie

**Remarque :** Le temps zéro sur l'axe des abscisses des courbes du nombre de particules et diamètre moyen en fonction du temps est toujours pris égal au temps d'induction. Dans le cas d'une incohérence du calcul granulométrique due au faible nombre de particules, le laps de temps  $[t_i, t_{0\text{granulométrie}}]$  apparaît sur les figures donnant l'évolution du diamètre moyen et du nombre de particules.

- **35 bar et 400 rpm**

A 35 bar et 400 rpm, avec le copolymère à 40% en AMPS, il n'est pas possible de faire le calcul granulométrique, la plupart des turbidités restant voisines de zéro après un saut qui caractérise la formation des hydrates. Le milieu est légèrement turbide à l'œil nu et ce copolymère forme des cristaux qui ne rentrent pas dans la fenêtre de détection de la sonde (de taille micronique ou submicronique). Cet additif bloque donc presque totalement la formation des particules et bloque totalement la croissance du peu de cristaux formés puisque la turbidité du milieu n'évolue pas.

L'évolution des diamètres moyens est donnée sur la figure 4-4. Ces copolymères changent peu l'évolution du diamètre moyen par rapport aux cristaux du blanc. Nous retrouvons un diamètre moyen qui reste constant ou croît légèrement au cours du temps et qui est légèrement plus faible ( $10\ \mu\text{m}$  au lieu de  $12\ \mu\text{m}$  pour l'eau). On note également un changement de forme aux premiers instants de la cristallisation où dans le cas des additifs le diamètre moyen décroît alors qu'il croît légèrement pour le blanc.

En ce qui concerne le nombre de particules (figure 4-5), tous les copolymères montrent une évolution logarithmique comme l'eau pure. Le copolymère à 80% en AMPS induit la formation de plus de particules que pour le blanc ( $6 \cdot 10^5$  au lieu de  $4,5 \cdot 10^5$  pour le blanc en 80 min environ). Ce copolymère ne ralentit pas la formation des hydrates. A l'inverse, le copolymère à 50%AMPS permet de limiter fortement le nombre de particules (il y a deux fois moins de particules que pour le blanc au bout de 80 min). Celui-ci reste en outre quasiment constant au cours du temps. Egalement, ce copolymère réduisant la pente du nombre de particules en fonction du temps au temps initial par rapport à l'eau, nous en déduisons qu'il ralentit la germination primaire au début de la cristallisation.

Le copolymère à 60% en AMPS présente une évolution du nombre de particules très voisine de celle de l'eau pure et un diamètre moyen inférieur de  $2\ \mu\text{m}$  à peine. Toutefois cette évolution doit être nettement plus lente car il faut environ 60 minutes de plus que pour l'eau pour saturer la sonde. Ce copolymère présente sans doute une anomalie dans la mesure où il sature la sonde moins vite en formant autant de particules de même taille que les autres copolymères.

En conclusion, à 35 bar et 400 rpm, les copolymères qui ralentissent le plus la cristallisation sont le copolymère à 40% en AMPS (très efficace puisqu'il bloque la formation des hydrates de taille comprise entre  $10$  et  $100\ \mu\text{m}$ ) et le copolymère à 50% en AMPS qui permet de former moitié moins de particules que l'eau pure. Nous retrouvons le même comportement que pour l'eau pure (diamètre moyen constant ou qui augmente faiblement, croissance logarithmique du nombre de particules).

- **45 bar et 400 rpm**

La figure 4-6 présente la variation du diamètre moyen et du nombre de particules à 45 bar et 400 rpm.

A 45 bar et 400 rpm, pour les copolymères à 25, 60 et 80% en AMPS, la durée de l'expérience est plus courte que pour le blanc, la sonde étant rapidement saturée, le milieu devenant trop concentré en particules. Pour le copolymère à 40% en AMPS, le temps d'acquisition est de 50 minutes comme pour l'eau pure. Avec le copolymère à 50% en AMPS, la

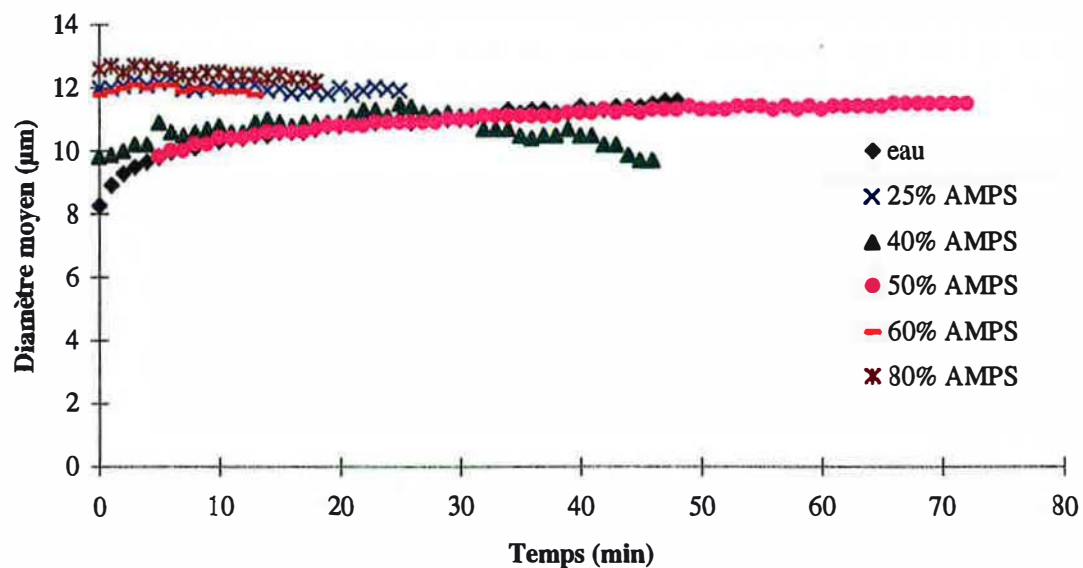


Figure 4-6

Performances des copolymères AA/AMPS sur le diamètre moyen à 45 bar et 400 rpm

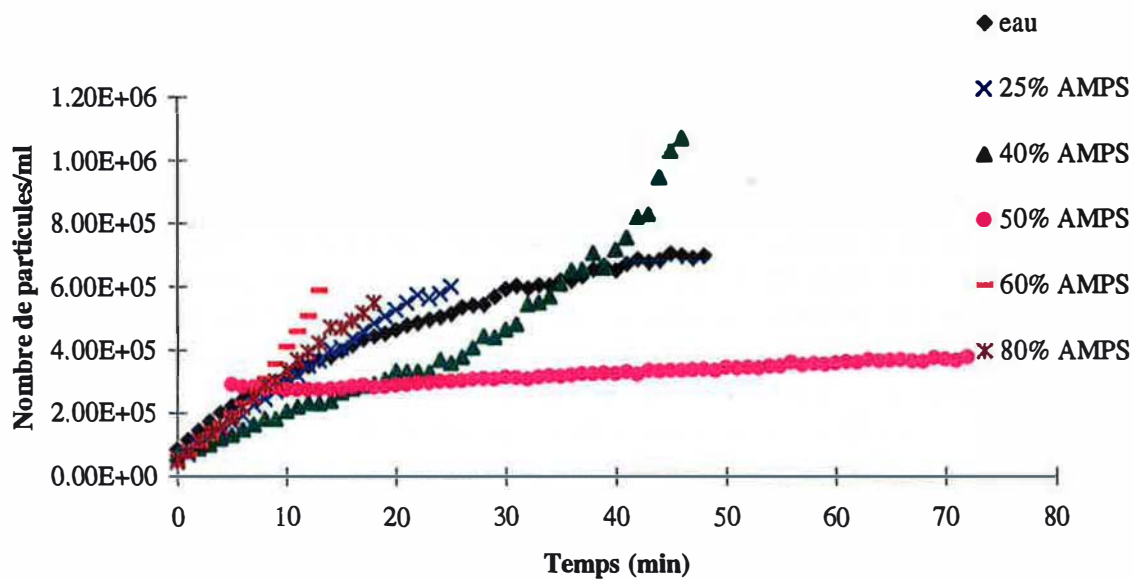


Figure 4-7

Performances des copolymères AA/AMPS sur le nombre de particules à 45 bar et 400 rpm

durée de l'expérience est plus longue (70 minutes au lieu de 50 minutes pour le blanc), ce qui signifie que la sonde est moins rapidement saturée et que l'additif ralentit globalement la formation et la croissance des hydrates.

Nous distinguons deux formes d'évolution pour le diamètre moyen :

- soit une tendance à croître modérément puis à rester constant,
- soit une légère tendance à décroître.

Pour les copolymères à 25, 60 et 80% en AMPS, le diamètre moyen décroît très légèrement. Pour le copolymère à 40% en AMPS, le diamètre moyen augmente faiblement au cours du temps puis diminue au bout de 30 min. Seul le copolymère à 50% en AMPS permet d'obtenir une évolution semblable au blanc avec un diamètre moyen qui reste constant au cours du temps.

En ce qui concerne le nombre de particules (figure 4-7), en présence des copolymères à 25, 60 et 80% en AMPS, il augmente de façon rapide et devient supérieur au nombre de particules pour le blanc. Les évolutions sont plutôt de type exponentielles. Il y a  $6 \cdot 10^5$  particules pour le copolymère à 25% en AMPS au bout de 15 minutes au lieu de  $4 \cdot 10^5$  pour le blanc. Nous avons un comportement (chute du diamètre moyen, croissance exponentielle du nombre de particules).

Avec le copolymère à 40% en AMPS, le nombre de particules est inférieur au blanc pendant les 30 premières minutes d'expérience puis devient supérieur au blanc en fin d'expérience. Il est intéressant de noter que la croissance exponentielle du nombre de cristaux intervient au moment où le diamètre moyen commence à chuter, après 30 minutes de croissance. Pour cet additif et dans ces conditions, on passe donc au cours de la cristallisation d'un comportement diamètre moyen qui augmente modérément, croissance logarithmique du nombre de particules à un comportement chute du diamètre moyen, croissance exponentielle du nombre de particules. Ce copolymère limite donc le nombre de particules puis perd son efficacité en fin d'expérience.

Le copolymère à 50% en AMPS présente un comportement remarquable puisque le nombre de particules reste presque constant pendant la durée de l'expérience. Le nombre de particules est très inférieur à celui obtenu pour le blanc : au bout de 50 minutes, il y a deux fois moins de particules avec cet additif. Le fait que le nombre de particules initial soit non nul est dû à l'élimination des premiers points après la formation des hydrates où le calcul granulométrique est impossible.

Nous pouvons en outre remarquer que les copolymères à 40 et 50% en AMPS réduisent la pente du nombre de particules en fonction du temps au temps initial par rapport à l'eau, nous en déduisons qu'ils ralentissent la germination primaire au début de la cristallisation. Cet effet est très marqué pour le copolymère 50, 1 263 000 puisqu'il divise par dix la vitesse de germination primaire.

En conclusion, l'additif le plus efficace du point de vue granulométrique à 45 bar et 400 rpm est le copolymère contenant 50% en AMPS.

#### • **55 bar et 400 rpm**

L'évolution du diamètre moyen et du nombre de particules au cours du temps pour ces conditions est donnée sur les figures 4-8 et 4-9.

A 55 bar et 400 rpm, la force motrice est plus élevée donc la cristallisation est plus violente et plus rapide, en conséquence la sonde turbidimétrique est plus rapidement saturée. Pour les additifs, le temps d'acquisition est plus court que pour l'eau sauf pour le copolymère à 50% en AMPS (comme c'est le cas à 45 bar et 400 rpm).

L'évolution du diamètre moyen a le même profil avec ou sans additif et quelque soit l'additif. Pour le blanc, le diamètre moyen diminue de 18 à 15  $\mu\text{m}$  en 15 minutes environ. En présence de tous les copolymères à l'exception du 50% en AMPS, le diamètre moyen initial est plus faible et diminue plus rapidement de 3 à 5  $\mu\text{m}$  en moins de 8 minutes.

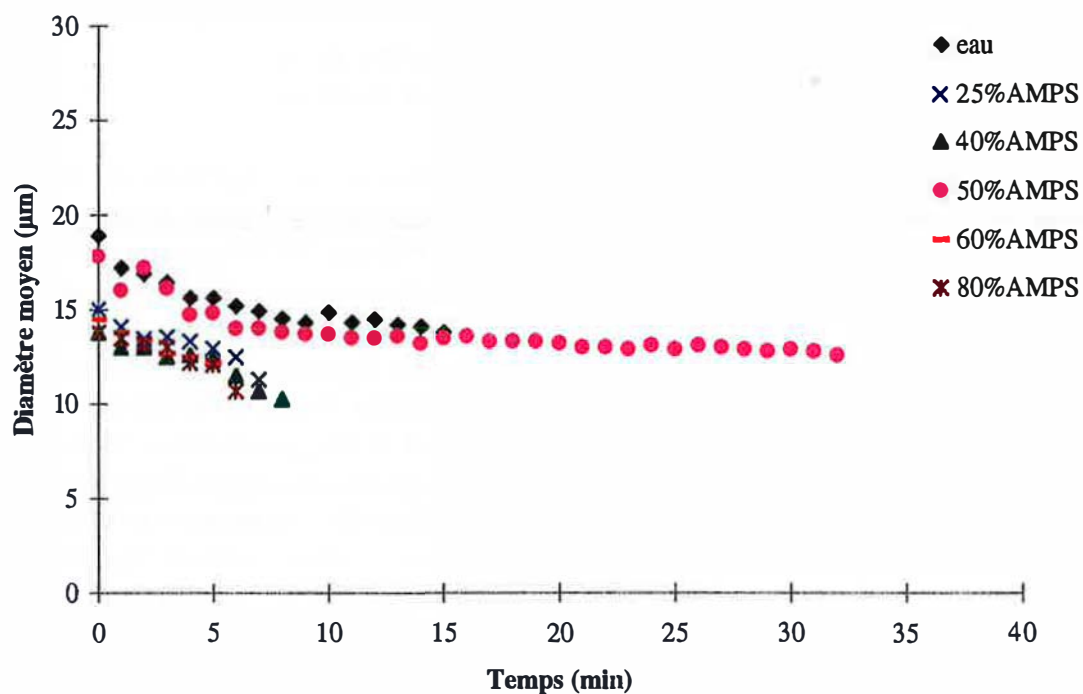


Figure 4-8

Performances des copolymères AA/AMPS sur le diamètre moyen à 55 bar et 400 rpm

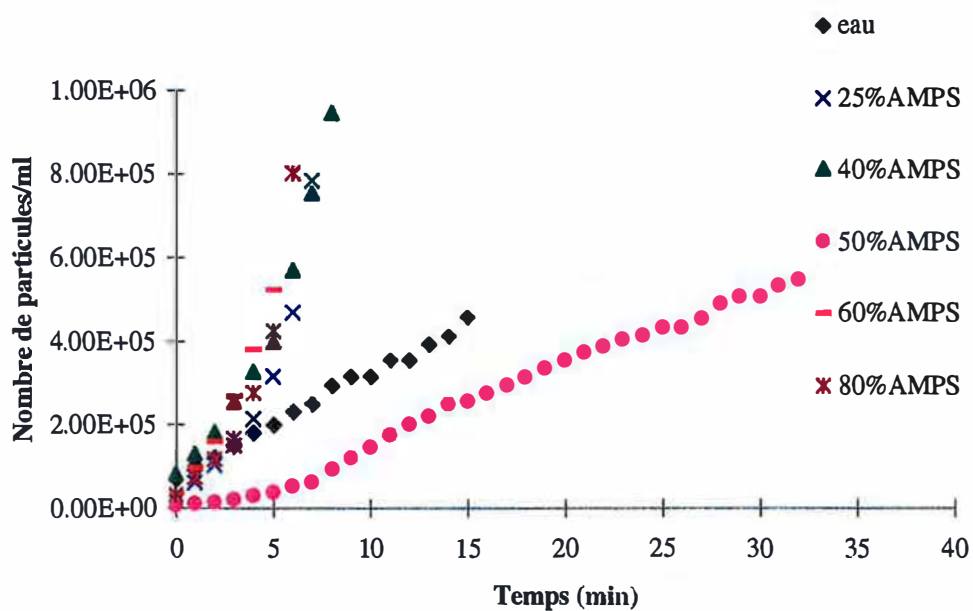


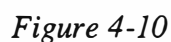
Figure 4-9

Performances des copolymères AA/AMPS sur le nombre de particules à 55 bar et 400 rpm

En ce qui concerne le nombre de particules (figure 4-9), il augmente de façon explosive avec les copolymères à 25, 40, 60 et 80% en AMPS. Ces copolymères ont un effet catastrophique sur le nombre de particules, par exemple, pour le 40% en AMPS, il y a trois fois plus de particules que pour le blanc au bout de 10 min. Seul le copolymère à 50% en AMPS limite le nombre de particules (au bout de 15 minutes, il y a deux fois moins de particules que pour le blanc) et permet de prolonger la durée de l'expérience puisque la formation est globalement ralentie. En outre, ce copolymère réduisant la pente du nombre de particules en fonction du temps au temps initial par rapport à l'eau, nous en déduisons qu'il ralentit la germination primaire au début de la cristallisation.

En conclusion, à 55 bar et 400 rpm, seul le copolymère à 50% permet de ralentir la chute du diamètre moyen et l'explosion du nombre de particules. Ce copolymère semble empêcher la génération de particules plus petites se traduisant par une chute du diamètre moyen et une croissance exponentielle du nombre de particules.

La figure 4-10 représente les différents types de comportements granulométriques observés à 400 rpm en fonction du taux en AMPS, le comportement référence eau pure est également reporté. La zone grisée est la zone d'efficacité de l'additif.



97

#### **4.2.1.3. Conclusion**

A 400 rpm, en ce qui concerne le temps de latence et la vitesse de consommation du gaz, il se dégage un optimum d'efficacité pour un taux molaire en AMPS compris entre 40 et 50%, le copolymère à 40% étant plus efficace à faible force motrice (35 bar) et celui à 50% étant plus efficace à des forces motrices plus grandes (45 et 55 bar). Nous faisons la même remarque pour la granulométrie. A faible force motrice (35 bar), le copolymère à 40% en AMPS bloque la cristallisation et celui à 50% en AMPS forme deux fois moins de particules que l'eau. A force motrice plus élevée (45 et 55 bar), seul le copolymère à 50% en AMPS peut limiter le nombre d'hydrates formés et leur croissance, en empêchant la génération de petites particules qui font chuter le diamètre moyen et croître très rapidement le nombre de particules. Outre le rapport motifs AA / motifs AMPS, l'efficacité du copolymère à 50% en AMPS est encore améliorée par le fait que la masse du copolymère est notablement plus élevée (1 263 000 g/mol). Ceci induit non seulement une viscosité plus élevée de la solution qui joue peut être un rôle, mais aussi des chaînes macromoléculaires plus longues donc plus de motifs susceptibles de s'adsorber à la surface des cristaux et de bloquer les processus de cristallisation. Ce comportement a été observé dans la littérature (cf chapitre 1, paragraphe 1.2.3.4.).

#### **4.2.2. Etude pour des taux en AMPS de 40 et 50% à différentes pressions et à 500 rpm**

Nous avons réalisé des expériences avec des concentrations en additif de 0,15 % en masse de matière active à 35, 45, 55 bar et 500 rpm avec un temps de surdissociation de 5 minutes. Pour ces tests, seuls les additifs présentant une efficacité marquée à 400 rpm ont été retenus, à savoir les copolymères 40, 753 000 (40% AMPS,  $\overline{M}_p = 752\,900$  g/mol) et 50, 1 263 000 (50% AMPS,  $\overline{M}_p = 1\,263\,000$  g/mol).

##### **4.2.2.1. Temps de latence et vitesse de consommation du gaz**

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence du taux en AMPS sur le temps de latence et la vitesse de consommation du gaz. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 4-3.

Tableau 4-3

*Performances des copolymères AA/AMPS sur le temps de latence et la vitesse de consommation de gaz*

Echantillon	Viscosité de la solution d'additif à 1°C (mPa.s)	35 bar		45 bar	
		$t_i^*$ (min)	$r \cdot 10^3$ (mol/mL/s)	$t_i^*$ (min)	$r \cdot 10^3$ (mol/mL/s)
eau	1,73	6,0 (2,3)	4,0	2,7 (0,58)	6,7
40, 753 000 40% AMPS	13,7	58 (0,71)	ND	20 (0,00)	2,8
50, 1 263 000 50% AMPS	14,1	50 1 essai	ND	9 1 essai	3,6

\* : Sauf indication, les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes sur au moins trois essais et les écart—types sont donnés entre parenthèses.

A 35 bar et 500 rpm, les deux copolymères prolongent fortement le temps de latence. A 45 bar et 500 rpm, le copolymère à 50% en AMPS prolonge un peu le temps de latence (9 minutes au lieu de 3 minutes pour l'eau pure) et diminue la vitesse de consommation du gaz. Le copolymère à 40% en AMPS est plus performant sur le temps de latence (20 minutes au lieu de 3 minutes pour le blanc), d'autre part, il diminue de moitié la vitesse de consommation de gaz.

#### • Bilan

La figure 4-11 récapitule l'influence du taux molaire en AMPS sur le temps de latence aux différentes pressions étudiées.

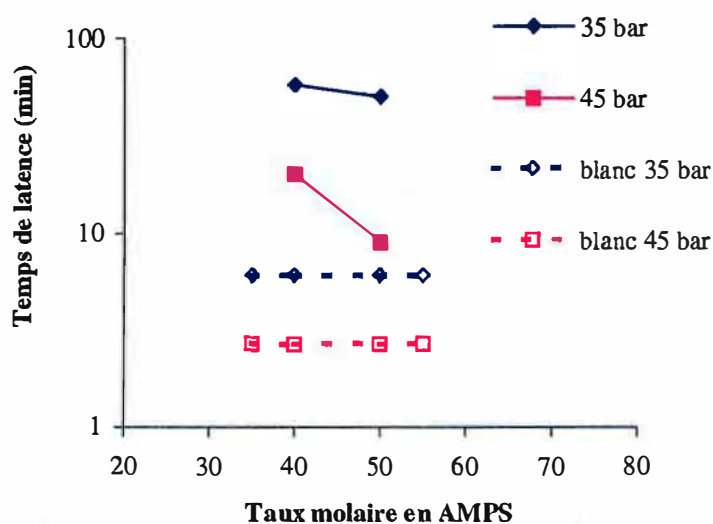


Figure 4-11

*Bilan sur le temps de latence*



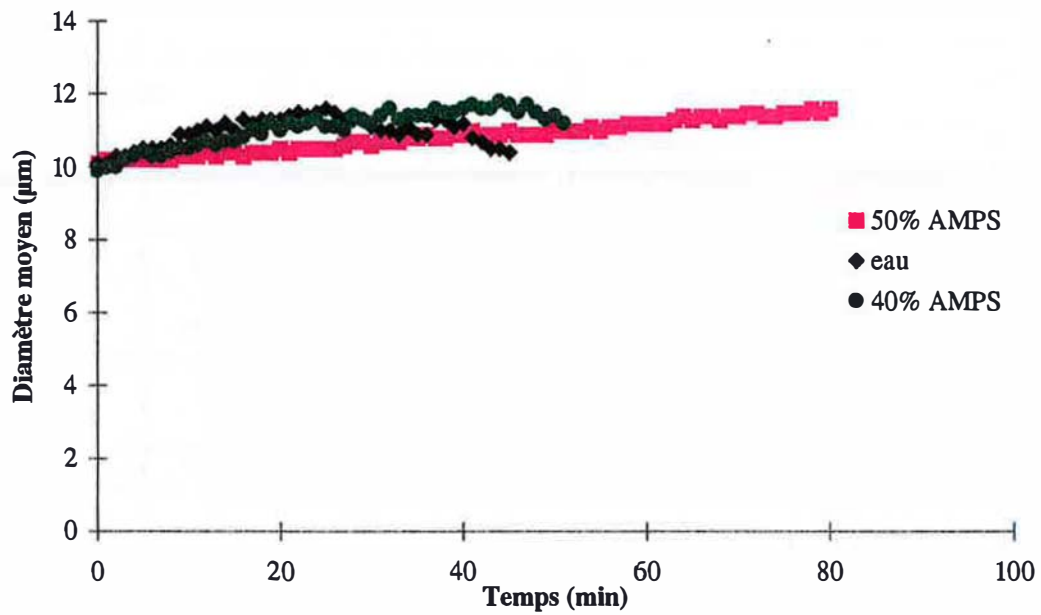


Figure 4-12

Performances des copolymères AA/AMPS sur le diamètre moyen à 35 bar et 500 rpm

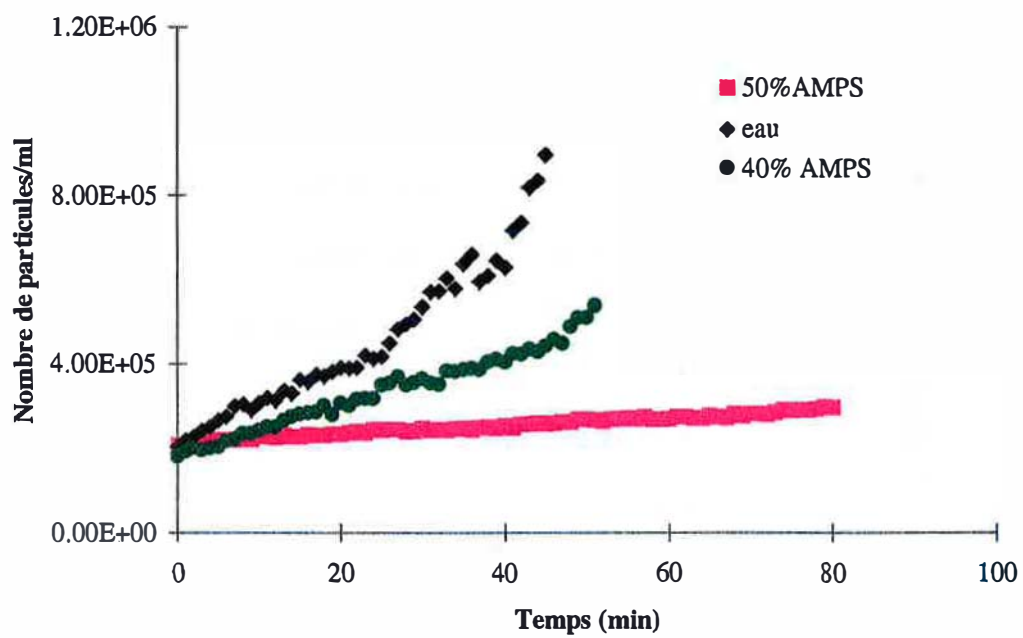


Figure 4-13

Performances des copolymères AA/AMPS sur le nombre de particules à 35 bar et 500 rpm

#### 4.2.2.2. Granulométrie

Les résultats granulométriques relatifs à l'évolution du diamètre moyen (resp. du nombre de particules) à 35 bar et 500 rpm sont donnés sur la figure 4-12 (resp. 4-13).

Le copolymère à 40% en AMPS prolonge de quelques minutes le temps d'acquisition alors que le copolymère à 50% le double.

Les courbes d'évolution du diamètre moyen pour l'eau et le copolymère à 40% en AMPS ont la même forme : augmentation puis décroissance, qui intervient un peu plus tard pour le copolymère à 40% en AMPS. Ceci se traduit par un nombre de particules qui croît modérément au départ (la courbe est plutôt de type logarithmique), puis au moment où le diamètre moyen diminue, le nombre de particules augmente brusquement (la courbe est plutôt de type exponentielle). Le décalage de quelques minutes entre l'eau et le copolymère à 40% en AMPS se traduit par un nombre de particules significativement plus faible pour ce dernier. Ainsi, au bout de 45 minutes, il y a deux fois moins d'hydrates en présence de l'additif.

Le copolymère à 50% en AMPS présente des courbes différentes. La variation du diamètre moyen est faible et continue sur 80 minutes. Il limite très fortement le nombre de particules et leur croissance. Au bout de 50 minutes, il y a trois fois moins de particules que pour le blanc et la quantité d'hydrates formés augmente faiblement au cours du temps. Egalement, ce copolymère réduisant la pente du nombre de particules en fonction du temps au temps initial par rapport à l'eau, nous en déduisons qu'il ralentit la germination primaire au début de la cristallisation.

En conclusion, à 35 bar et 500 rpm, les copolymères à 40 et 50% limitent tous deux la quantité d'hydrates formés. Le copolymère à 40% en AMPS présente la même évolution des courbes que l'eau mais avec un temps de retard. Le copolymère à 50% en AMPS est le plus efficace, il bloque la génération de nouvelles particules de petite taille qui font diminuer le diamètre moyen et croître de façon explosive le nombre de particules. Les évolutions du diamètre moyen et du nombre de particules en fonction du temps sont radicalement différentes pour ces deux additifs.

Les résultats granulométriques relatifs à l'évolution du diamètre moyen (resp. du nombre de particules) à 45 bar et 500 rpm sont donnés sur la figure 4-14 (resp. 4-15).

- **45 bar et 500 rpm**

La force motrice étant plus élevée que précédemment, la réaction est plus violente. Les temps d'acquisition sont identiques pour l'eau et pour le copolymère à 40% en AMPS. Avec le copolymère à 50% en AMPS, le temps d'acquisition est plus court. Dans le cas du blanc, le diamètre moyen diminue brutalement de 25 à 15  $\mu\text{m}$  en début d'expérience puis reste à peu près constant et voisin de 14  $\mu\text{m}$ . La présence de copolymère change la forme de la courbe, pour les deux additifs, le diamètre moyen reste constant. Le copolymère à 50% en AMPS donne des particules de diamètre d'environ 14  $\mu\text{m}$  alors que le copolymère à 40% en AMPS forme des particules de plus petite taille de 10 à 11  $\mu\text{m}$  en fin d'expérience.

Le nombre de particules dans le cas du blanc augmente rapidement. Le copolymère à 50% en AMPS a un effet négatif puisqu'il forme plus de particules que l'eau ( $5,4 \cdot 10^5$  au lieu de  $3,5 \cdot 10^5$  pour le blanc en 7 minutes). En présence de copolymère à 40% en AMPS, le nombre de particules suit la même évolution que pour l'eau pure pendant les 9 premières minutes de la réaction puis augmente plus rapidement ( $7,8 \cdot 10^5$  particules/ml pour le copolymère au lieu de  $6 \cdot 10^5$  pour le blanc).

En conclusion, à 45 bar et 500 rpm, aucun des deux copolymères ne parvient à contenir l'explosion du nombre de particules.

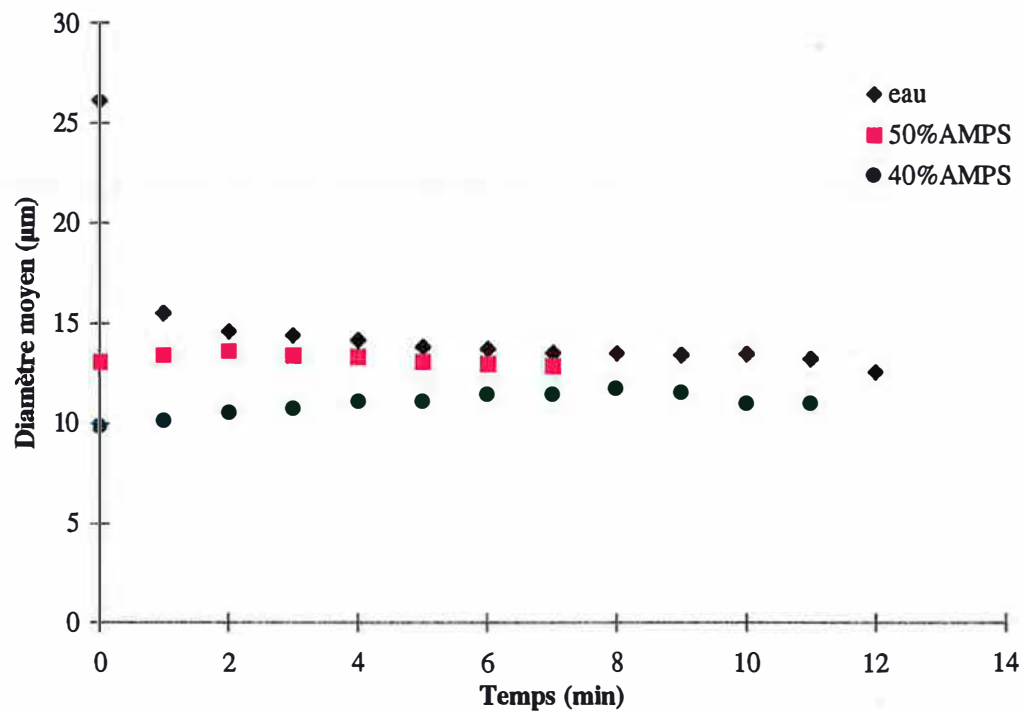


Figure 4-14

Performances des copolymères AA/AMPS sur le diamètre moyen à 45 bar et 500 rpm

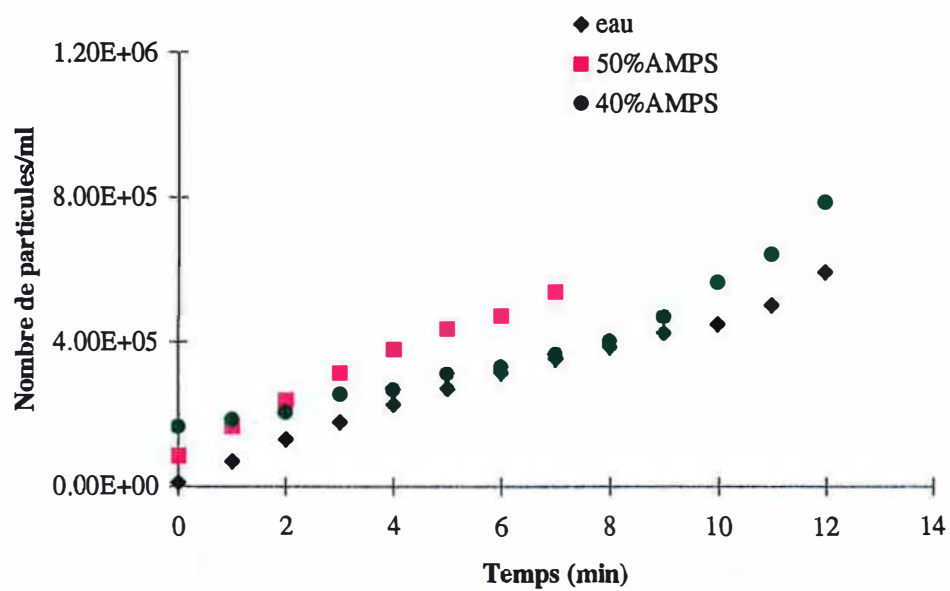


Figure 4-15

Performances des copolymères AA/AMPS sur le nombre de particules à 45 bar et 500 rpm

### Bilan :

La figure 4-16 rassemble les différents comportements granulométriques observés aux trois pressions d'étude et à 500 rpm pour les copolymères à 40 et 50% en AMPS, ainsi que pour le blanc. Les zones grisées sont les zones d'efficacité de l'additif.

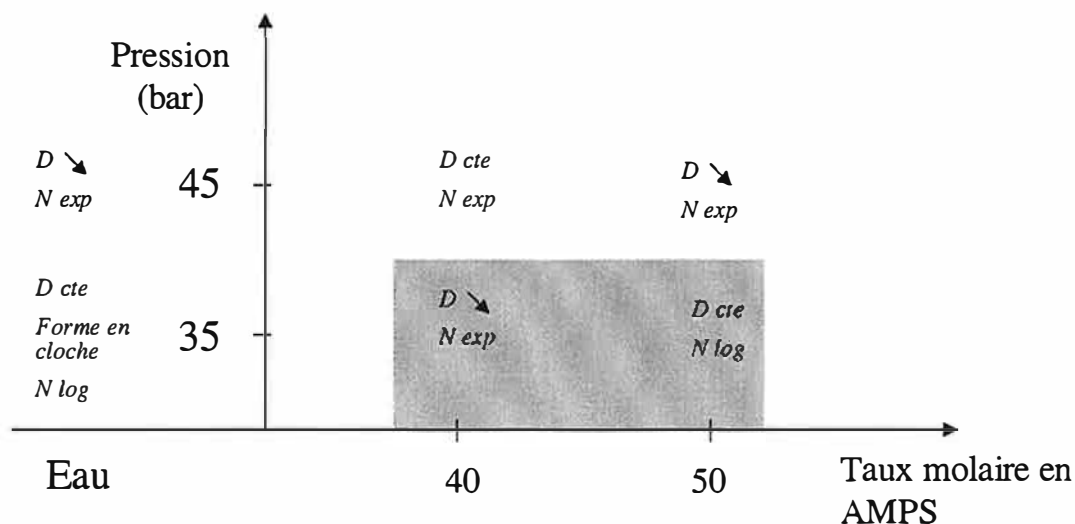


Figure 4-16

*Carte des comportements en fonction du taux en AMPS*

### 4.2.2.3. Conclusion

A 500 rpm, les copolymères à 40 et 50% en AMPS sont tous deux efficaces sur le temps de latence, avec de meilleurs résultats pour le copolymère à 40% en AMPS. A faible force motrice (35 bar), ils limitent la quantité d'hydrates formés, avec de meilleurs résultats pour le copolymère à 50% qui présente un comportement de type augmentation modérée du diamètre moyen, croissance modérée du nombre de particules. Comme nous l'avons mentionné précédemment, ce dernier possède une masse moléculaire plus grande et présente d'une part une viscosité plus élevée et également des chaînes plus longues qui peuvent mieux se fixer à la surface des cristaux et ralentir leur croissance. Néanmoins, à plus forte force motrice (45 bar), aucun des copolymères ne parvient à limiter la quantité d'hydrates à partir du moment où le processus de cristallisation est amorcé.

### 4.3. Influence de la masse moléculaire moyenne

Nous avons vu que les copolymères à 50% en AMPS donnaient de très bons résultats avec un échantillon de masse élevée. Nous allons donc étudier l'évolution des performances de copolymères de composition identique avec des masses moléculaires moyennes variables.

Nous avons étudié l'influence de la masse moléculaire de copolymères à 50% en AMPS sur les performances inhibitrices. Pour cela, nous avons utilisé des échantillons de masse moléculaire moyenne en poids variant de 567 800 à 1 146 000 g/mol. Ces copolymères ont été étudiés en



réacteur à 0,15% en masse de matière active successivement à forte force motrice (55 bar et 400 rpm), à force motrice plus modérée (45 bar et 400 rpm) et à faible force motrice (35 bar et 400 rpm) avec un temps de surdissociation de 5 min.

#### 4.3.1. Temps de latence et vitesse de consommation du gaz

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la masse moléculaire moyenne en poids sur le temps de latence et la vitesse de consommation du gaz. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 4-4.

Tableau 4-4

*Performances des copolymères AA/AMPS sur le temps de latence et la vitesse de consommation en gaz*

Echantillon ( $\overline{M}_p$ en g/mol)	Viscosité de la solution d'additif à 1°C (mPa.s)	35 bar		45 bar		55 bar	
		$t_l$ * (min)	$r \cdot 10^8$ (mol/mL/s)	$t_l$ * (min)	$r \cdot 10^8$ (mol/mL/s)	$t_l$ * (min)	$r \cdot 10^8$ (mol/mL/s)
eau	1,73	6,3 (2,5)	0,17	3,3 (0,89)	2,2	4,5 (0,58)	4,3
50, 568 000 (567 800)	10,8	25 (1,4)	ND	9,3 (0,58)	ND	3,2 (0,96)	ND
50, 727 000 (726 600)	12,3	33 (2,8)	ND	1,7 (1,1)	12	3,5 (0,71)	16
50, 856 000 (856 300)	12,4	32 (0,58)	ND	13 (0,58)	ND	2,7 (1,7)	3,3
50, 1 146 000 (1 146 000)	14,5	51 (6,5)	ND	26,5 (11)	ND	6,2 (1,7)	2,1

\* : Sauf indication, les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes sur au moins trois essais et les écart-types sont donnés entre parenthèses.

A 35 bar et 400 rpm, tous les copolymères prolongent le temps de latence, de façon plutôt linéaire avec la masse. On note également une très forte augmentation du temps de latence pour l'échantillon ayant la masse la plus élevée. Cet échantillon présente par ailleurs une viscosité notablement plus élevée que les autres.

A 45 bar et 400 rpm, l'efficacité sur le temps de latence augmente avec la masse moléculaire, si l'on exclut le 50, 727 000 qui est très mauvais. En effet, pour ce dernier, les hydrates se forment quasi instantanément en début de seconde formation et la vitesse de consommation gazeuse est très supérieure au blanc. Bien qu'il soit incohérent, ce résultat est reproductible, ceci sans que nous puissions l'expliquer, aucune anomalie n'ayant été détectée lors de la caractérisation de l'échantillon. Nous avons vérifié que l'additif ne modifie pas le  $k_{L,a}$ , donc le transfert de masse gaz/liquide, à 45 bar et 400 rpm. La valeur de la vitesse de consommation de gaz n'est pas fiable car la consommation gazeuse servant à ajuster la pression dans le réacteur en

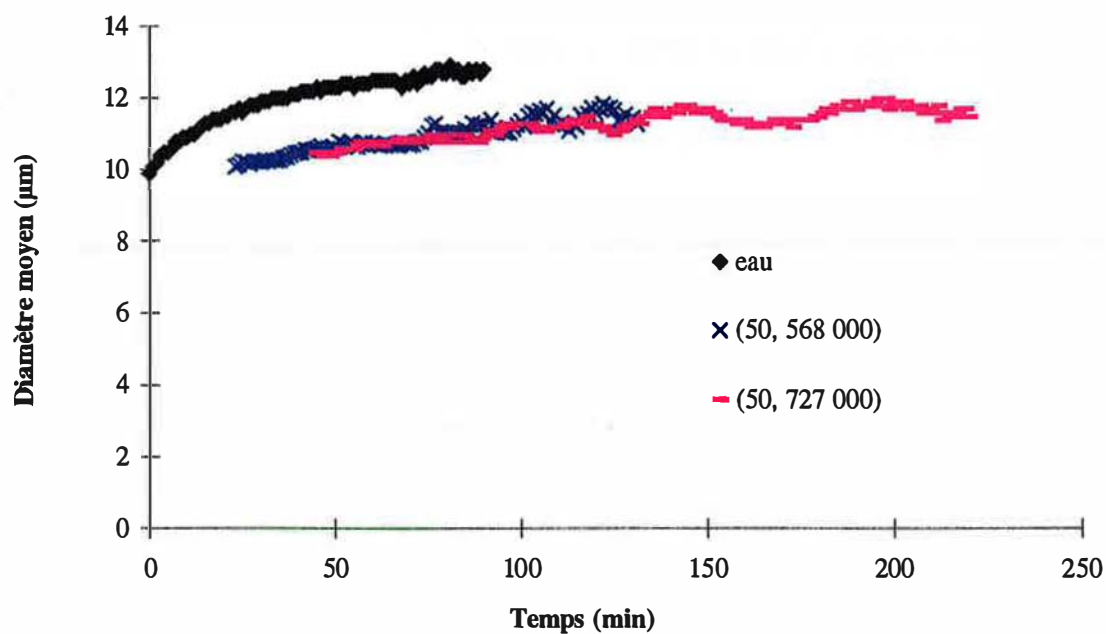


Figure 4-18

Performances des copolymères AA/AMPS sur le diamètre moyen à 35 bar et 400 rpm

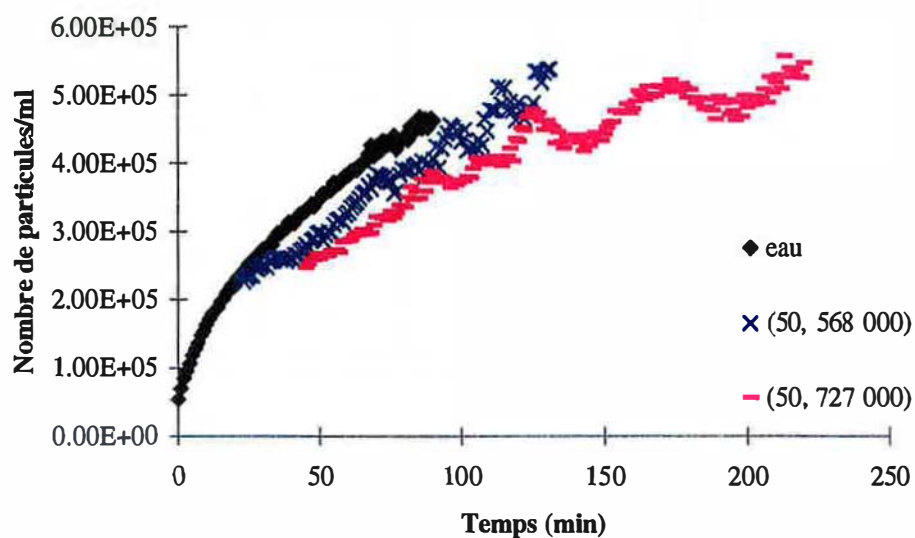


Figure 4-19

Effet sur le nombre de particules à 35 bar et 400 rpm

début de seconde formation se superpose à celle servant à compenser la formation des hydrates. De plus, le temps d'observation est très court, ce qui augmente l'imprécision.

A 55 bar et 400 rpm, seuls les deux copolymères de plus forte masse ont une action limitée sur le temps de latence et la vitesse de consommation du gaz. Pour les autres copolymères, les valeurs de vitesse sont peu reproductibles et supérieures au blanc.

Nous avons vérifié que ces additifs ne modifient pas le  $k_L a$  par rapport à l'eau. Ces vitesses supérieures à celles déterminées pour le blanc sont dues à l'incertitude du calcul de la vitesse car les temps d'expérience sont trop courts.

En conclusion, il existe un seuil de masse moléculaire moyenne au-delà duquel le copolymère prolonge le temps de latence et réduit la vitesse de consommation. Ce seuil de masse augmente avec la pression.

#### • Bilan

La figure 4-17 récapitule l'influence de la masse moléculaire moyenne en poids sur le temps de latence à différentes pressions.

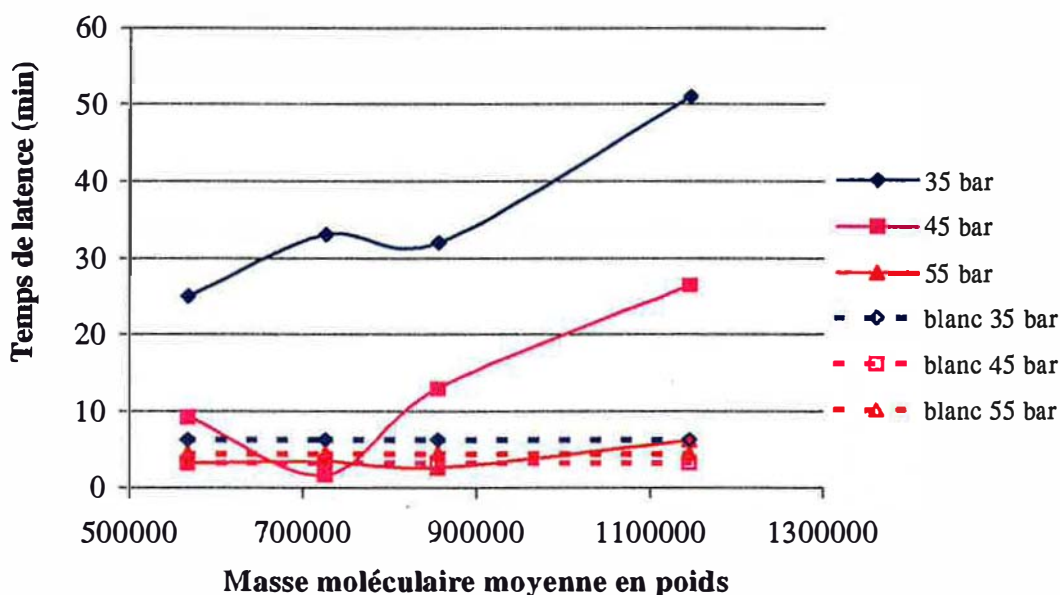


Figure 4-17

*Bilan sur le temps de latence*

#### 4.3.2. Granulométrie

Les résultats granulométriques relatifs à l'évolution du diamètre moyen (resp. du nombre de particules) à 35 bar et 400 rpm sont donnés sur la figure 4-18 (resp. 4-19).

Nous prenons pour le début du calcul granulométrique le moment à partir duquel le calcul granulométrique est possible. Dans certains cas, le temps zéro pour le calcul de la granulométrie  $t_{0\text{granulométrie}}$  ne correspond pas au temps de latence  $t_l$ . En effet, si pendant  $[t_l, t_{0\text{granulométrie}}]$ , le calcul granulométrique est mauvais (pas assez de particules qui entrent dans la fenêtre de mesure du capteur), nous devons éliminer ces points de mesure. Dans ce cas, le nombre de particules est non nul à  $t_{0\text{granulométrie}}$ . Le temps zéro sur l'axe des abscisses des courbes nombre de particules et diamètre moyen en fonction du temps est toujours pris égal au temps d'induction.

Avec les deux polymères de plus forte masse de la série 50, 856 000 et 50, 1 146 000, il est impossible de calculer la granulométrie, les turbidités aux plus grandes longueurs d'onde restant



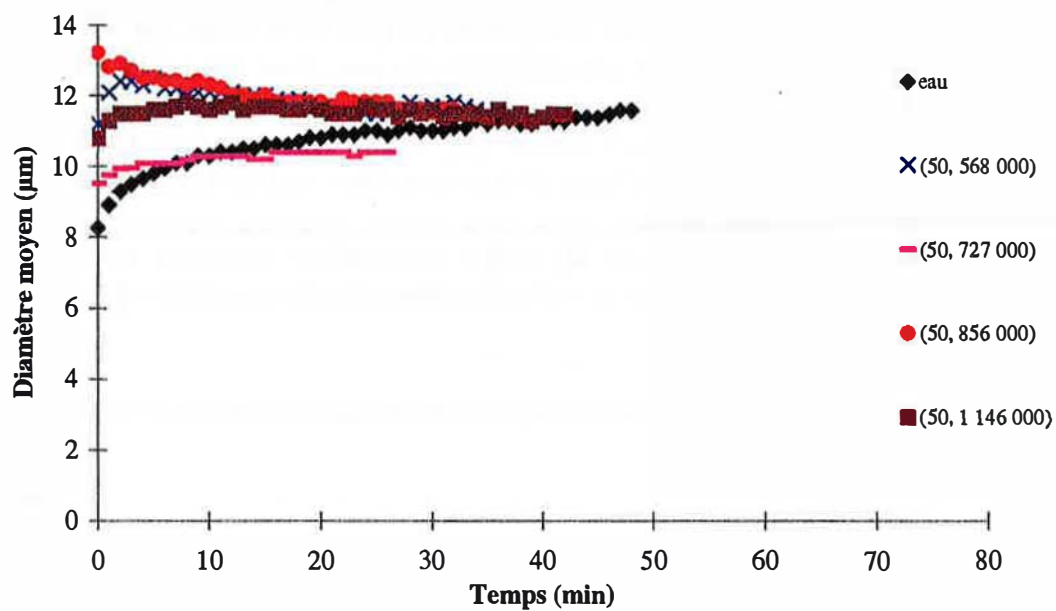


Figure 4-20

Performances des copolymères AA/AMPS sur le diamètre moyen à 45 bar et 400 rpm

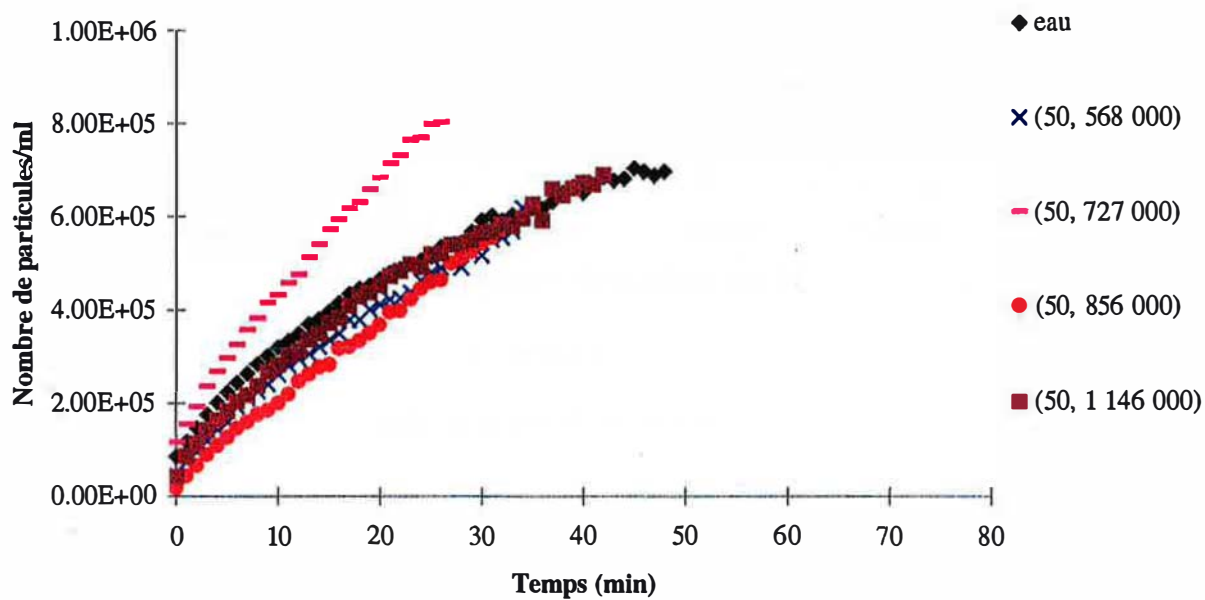


Figure 4-21

Performances des copolymères AA/AMPS sur le nombre de particules à 45 bar et 400 rpm

nulles au cours du temps. Ainsi, la sonde ne voit pas de particules dans sa fenêtre de détection, nous ne pouvons pas calculer avec fiabilité des tailles de particules microniques.

Pour le copolymère 50, 727 000, le temps d'acquisition est environ le double de celui du blanc. Le copolymère de plus faible masse 50, 568 000 permet de prolonger le temps d'acquisition de 50 minutes environ.

En présence des échantillons 50, 568 000 et 50, 727 000, le diamètre moyen a tendance à augmenter, comme c'est le cas pour le blanc, mais la forme de la courbe est plus plate et les diamètres plus petits. Les deux copolymères limitent la quantité d'hydrates formés. Les fluctuations du nombre de particules sont sans doute dues au fait que les turbidités dépendent relativement peu de la longueur d'onde.

A 35 bar et 400 rpm, il existe donc un seuil de masse moléculaire moyenne à partir duquel le copolymère bloque presque totalement la formation des hydrates puisque nous ne pouvons pas calculer de granulométrie. Nous observons toujours un comportement du type (faible augmentation du diamètre moyen, augmentation modérée du nombre de particules).

- **45 bar et 400 rpm**

Les résultats granulométriques relatifs à l'évolution du diamètre moyen (resp. du nombre de particules) à 45 bar et 400 rpm sont donnés sur la figure 4-20 (resp. 4-21).

Le temps d'acquisition est à peu près identique pour tous les polymères et comparable à celui de l'eau. Le 50, 727 000 présente le temps d'acquisition le plus court, nous avons observé avec répétabilité des formations d'hydrates très rapides avec ce copolymère.

Tous les copolymères donnent des particules de diamètre quasi constant, compris entre 10 et 14  $\mu\text{m}$ . Nous observons une légère tendance à décroître pour les copolymères 50, 568 000, et 50, 856 000 et une légère tendance à augmenter pour les 50, 1 146 000 et 50, 727 000. Les évolutions du nombre de particules sont similaires à celles de l'eau, excepté pour le 50, 727 000. Cet échantillon est très mauvais, puisqu'il donne plus de particules que le blanc. Une autre série d'expériences avec ce produit a donné les mêmes résultats. Cette incohérence est sans doute due à une anomalie au cours de la synthèse. Il est difficile de mettre en évidence un effet de la masse moléculaire moyenne à cette force motrice pour cette série de copolymères.

- **55 bar et 400 rpm**

Les résultats granulométriques relatifs à l'évolution du diamètre moyen (resp. du nombre de particules) à 55 bar et 400 rpm sont donnés sur la figure 4-22 (resp. 4-23).

Les temps d'acquisition pour les copolymères de plus faible masse moléculaire moyenne 50, 568 000, et 50, 727 000 sont trois fois inférieurs à celui de l'eau. Avec le 50, 856 000, le temps d'acquisition est de 11 minutes (15 minutes pour l'eau) et seul le 50, 1 146 000 prolonge le temps d'acquisition (17 minutes).

A cette force motrice, nous observons deux formes de courbes pour le diamètre moyen. Il a tendance à décroître avec les 50, 568 000, 50, 727 000 et 50, 856 000 et il reste constant pour le 50, 1 146 000.

Tous les copolymères à l'exception du 50, 1 146 000 accélèrent de façon dramatique le moment de l'explosion du nombre de particules. Les courbes sont globalement de type exponentielle. En outre, le 50, 1 143 000 réduisant la pente du nombre de particules en fonction du temps au temps initial par rapport à l'eau, nous en déduisons qu'il ralentit la germination primaire au début de la cristallisation.

Donc, à 55 bar et 400 rpm, il existe un seuil de masse moléculaire moyenne à partir duquel le copolymère est efficace. En dessous de cette masse moléculaire moyenne, le copolymère accélère la cristallisation.

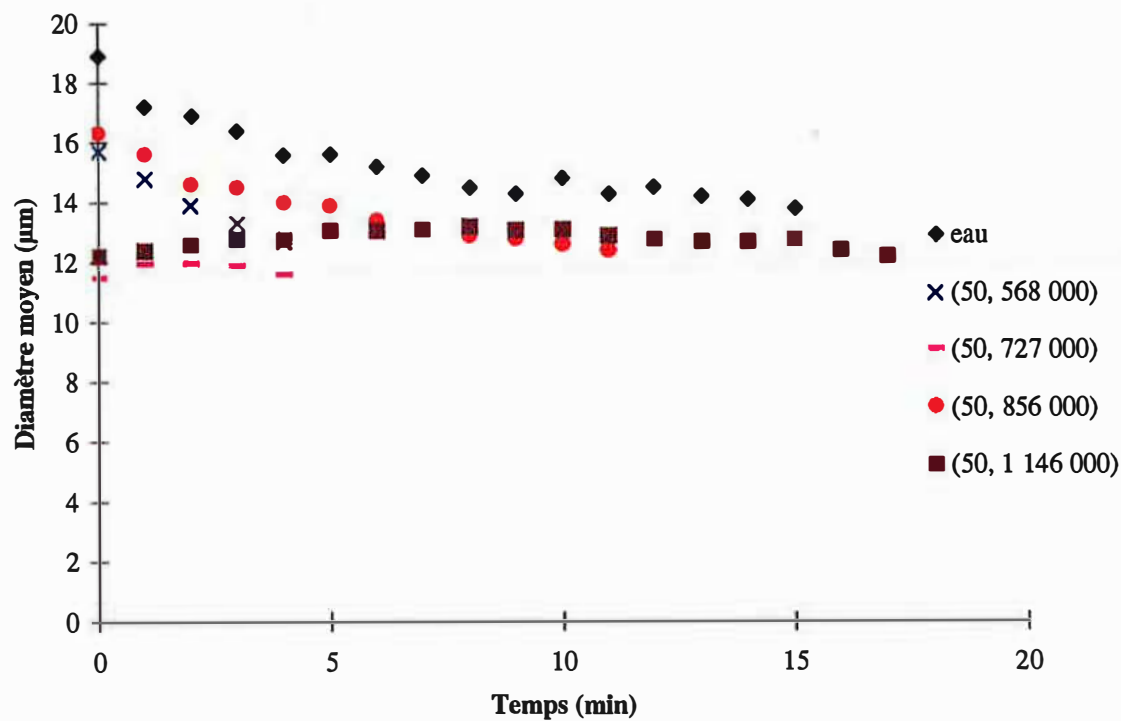


Figure 4-22

Performances des copolymères AA/AMPS sur le diamètre moyen à 55 bar et 400 rpm

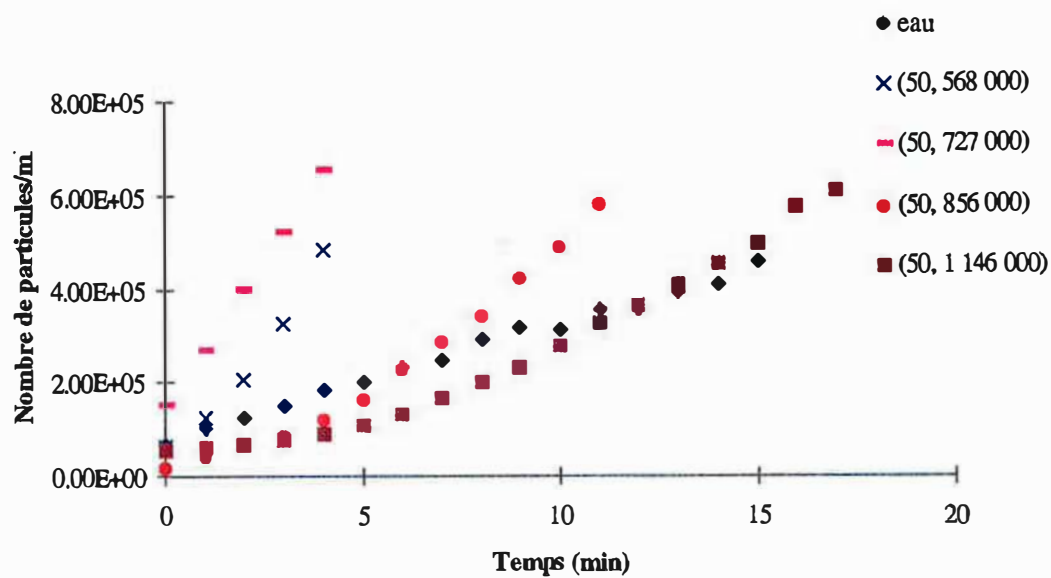


Figure 4-23

Performances des copolymères AA/AMPS sur le nombre de particules à 55 bar et 400 rpm

### Bilan :

La figure 4-24 rassemble les différents comportements observés en fonction de la masse moléculaire moyenne en poids. Les zones grisées correspondent aux zones d'efficacité de l'additif.

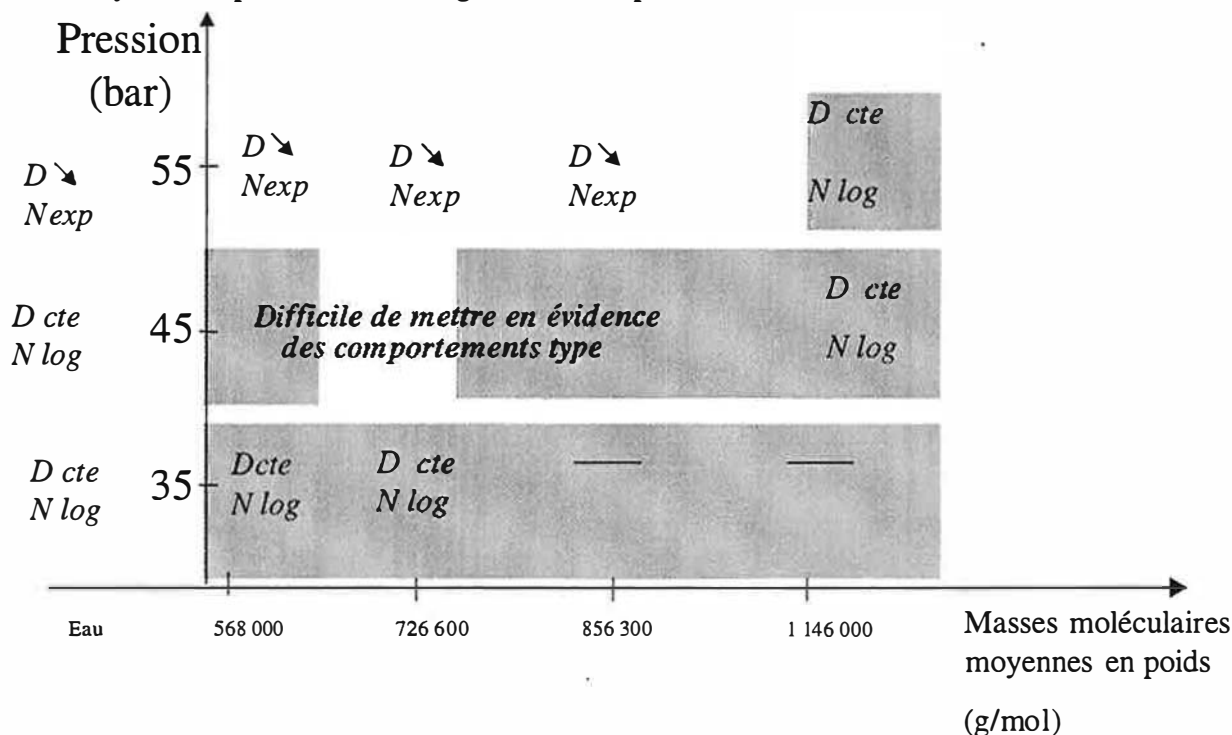


Figure 4-24

Carte des différents comportements

### 4.3.3. Conclusion

Le copolymère 50, 1 146 000 de plus forte masse qui présente la viscosité la plus élevée (14,5 mPa.s), la masse moléculaire moyenne en poids la plus grande (1 146 000 g/mol) et le rayon de giration le plus grand (70,5 nm) donne les meilleures performances sur le temps de latence et la granulométrie à toutes les pressions testées. Les performances des copolymères sur le temps de latence ont tendance à augmenter lorsque la masse augmente. En ce qui concerne la granulométrie, plus la masse est importante, plus le copolymère limite le nombre de particules.

### 4.4. Influence de la concentration des solutions d'additifs

Afin d'explorer l'effet de la concentration en additif sur un domaine assez large, nous avons utilisé le copolymère à 40% en AMPS de masse moléculaire moyenne en poids de 613 400 g/mol (40, 613000). En effet, avec les copolymères de masse plus élevée, il est impossible de réaliser une première formation à partir de 0,5% en masse de matière active.

Nous avons étudié l'effet de la concentration sur le temps de latence, la vitesse de consommation en gaz et la granulométrie des hydrates, à 1°C, 400 rpm, à 35 bar, 45 bar et à 55 bar, le temps de surdissociation est fixé à 5 minutes.



#### 4.4.1. Temps de latence et vitesse de consommation du gaz

Les résultats relatifs au temps de latence et à la vitesse de consommation du gaz aux différentes forces motrices sont présentés dans le tableau 4-5.

Tableau 4-5

*Performances des copolymères AA/AMPS sur le temps de latence et la vitesse de consommation*

Concentration	Viscosité de la solution d'additif à 1°C (mPa.s)	35 bar		45 bar		55 bar	
		$t_l^*$ (min)	$r \cdot 10^8$ (mol/mL/s)	$t_l^*$ (min)	$r \cdot 10^8$ (mol/mL/s)	$t_l^*$ (min)	$r \cdot 10^8$ (mol/mL/s)
0	1,73	6,3 (2,5)	0,17	3,3 (0,89)	2,2	4,5 (0,58)	4,3
0,15%	10,9	64 1 essai	ND	3 (1,1)	2,4	3,7 (0,69)	4,1
0,3%	16,5	12 (2,5)	ND	4 1 essai	1,81	1,3 (1,3)	3,25
0,5%	23,2	pas d'hydrates	ND	35 (1,4)	ND	2,3 (0,58)	3,9
0,8%	30,6			39 (1,4)	ND	1,0 (0,00)	1,5
1%	37,8			23 (0,71)	ND	19 (8,7)	ND

\* : Sauf indication, les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes sur au moins trois essais et les écart-types sont donnés entre parenthèses.

A 35 bar, le copolymère est très performant sur le temps de latence à 0,15% (64 minutes au lieu de 6 minutes pour le blanc) puis son efficacité décroît à 0,3. A partir de 0,5%, le copolymère bloque complètement la formation des hydrates.

A 45 bar, le copolymère a un effet négatif sur le temps de latence à 0,15% et il n'a pas d'effet à 0,3%. A partir de 0,5%, il le prolonge de façon significative (35 minutes). Son efficacité est optimale à 0,8% (39 minutes) puis il est moins efficace à 1%. On note donc, comme à 35 bar, un optimum d'efficacité de concentration en fonction de la pression, mais cet optimum est déplacé de 0,15 à 0,8%. En ce qui concerne la vitesse de consommation du gaz, le copolymère ne l'affecte pas ou peu à 0,15% et 0,3%. A partir de 0,5%, il est impossible de la mesurer.

A 55 bar, le copolymère n'est efficace sur le temps de latence qu'à partir de 1%. Il faut atteindre une concentration de 0,8% pour qu'il réduise la vitesse de consommation du gaz. A 1%, nous ne pouvons mesurer la vitesse de consommation gazeuse.

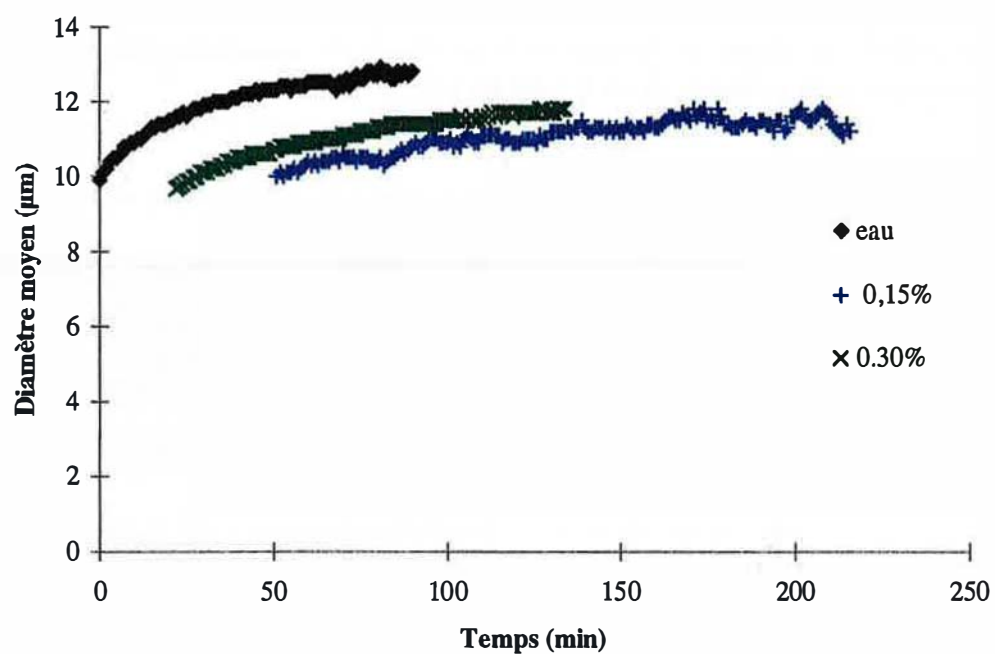


Figure 4-26

Performances des copolymères AA/AMPS sur le diamètre moyen à 35 bar et 400 rpm

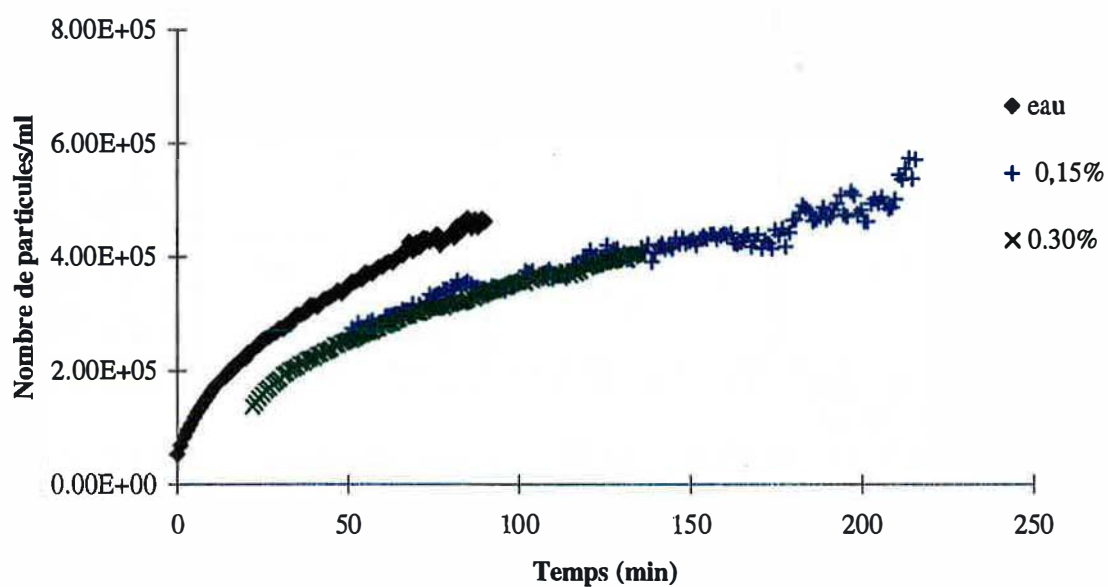


Figure 4-27

Performances des copolymères AA/AMPS sur le nombre de particules à 35 bar et 400 rpm

Il existe donc, pour chaque pression, une concentration seuil à partir de laquelle le copolymère est efficace sur le temps de latence. Ces seuils sont de 0,15% à 35 bar, 0,5% à 45 bar et 1% à 55 bar. Ces concentrations seuil augmentent donc avec la pression. Par ailleurs, pour chaque pression, il existe une concentration seuil à partir de laquelle le copolymère ralentit de façon significative la vitesse de consommation du gaz. Ces seuils sont de 0,5% à 45 bar et de 0,8% à 55 bar. Ces concentrations seuil augmentent aussi avec la pression et sont inférieures aux concentrations seuil déterminées aux mêmes pressions pour les temps de latence. Autrement dit, à concentration en polymère croissante, on va d'abord voir un effet sur la vitesse de consommation de gaz (avec un temps de latence voisin de celui du blanc), puis, à une concentration légèrement supérieure, un effet sur le temps de latence.

- **Bilan**

La figure 4-25 récapitule l'influence de la concentration en polymère sur le temps de latence à différentes pressions.

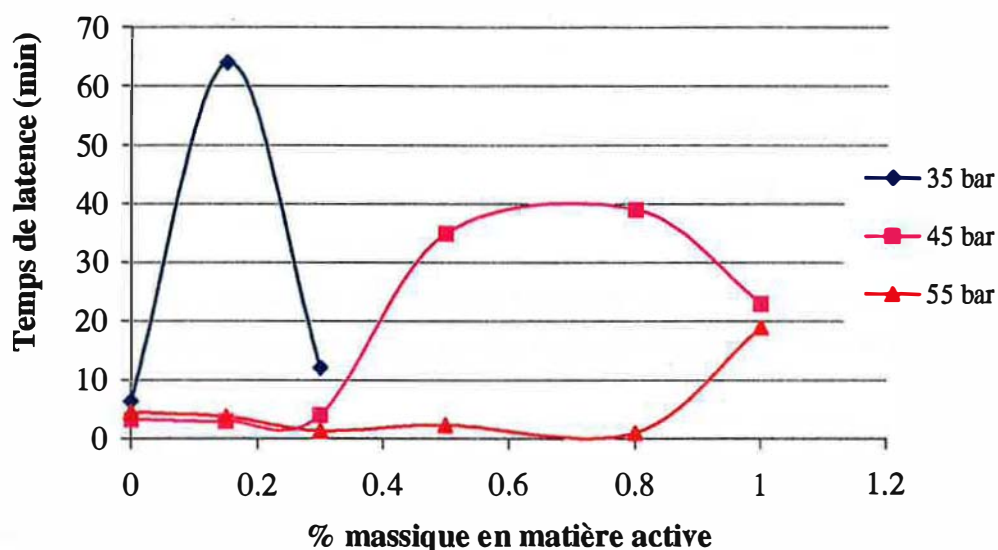


Figure 4-25

*Bilan sur les temps de latence*

#### 4.4.2. Granulométrie

A 35 bar, il n'est possible de faire une analyse granulométrique de la suspension que pour des concentrations de 0,15 et 0,3% puisqu'à partir de 0,5%, il ne se forme pas d'hydrates. Les évolutions du diamètre moyen et du nombre de particules sont données figure 4-26 et figure 4-27. A ces concentrations, le copolymère ne modifie pas l'évolution du diamètre moyen au cours de la cristallisation mais le diamètre moyen mesuré est légèrement plus faible et on ne peut le mesurer que 25 à 50 minutes plus tard. Ce laps de temps correspond à la période entre le début de la cristallisation (saut de turbidité) et le moment où les calculs granulométriques sont possibles (cf chapitre 3 paragraphe 3.1.3.4.2.). Nous observons le même décalage pour l'évolution du nombre de particules. Il est globalement plus faible et décalé vers les temps plus longs. Dans tous les cas, nous avons un comportement (augmentation modérée du diamètre moyen, croissance logarithmique du nombre de particules) avec des temps d'acquisition d'autant plus longs que la concentration en polymère augmente.



A 45 bar, il n'est pas possible de calculer la granulométrie à partir des turbidités pour une concentration de 1% en copolymère. En effet, les turbidités aux plus grandes longueurs d'onde restent négatives, la formation d'hydrates est bloquée ou en tous cas très fortement ralentie.

La figure 4-28 compare l'évolution du diamètre moyen à 45 bar et 55 bar.

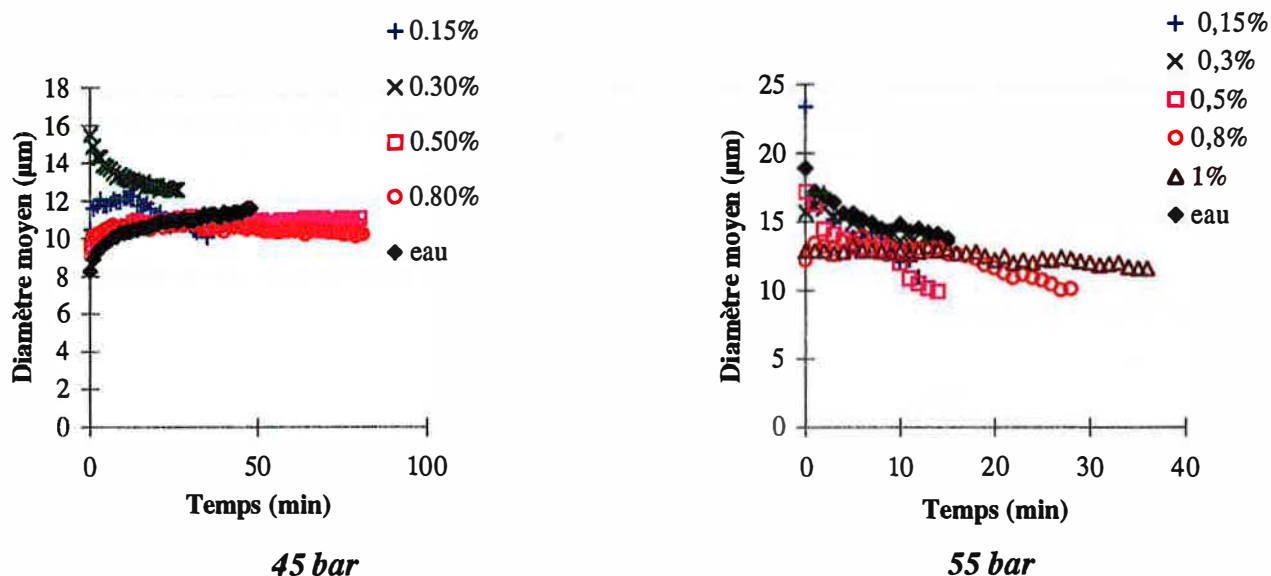


Figure 4-28

#### *Performances des copolymères AA/AMPS sur le diamètre moyen à 45 bar et 55 bar*

En présence d'eau pure, le diamètre moyen croît et se stabilise à 45 bar, tandis qu'il diminue à 55 bar.

A 45 bar, pour des concentrations en copolymère de 0,15 et 0,3%, les particules sont plus grosses que dans le cas du blanc et le temps d'acquisition plus court, la sonde étant plus rapidement saturée, le copolymère ne limite pas la formation des hydrates. A partir de 0,5%, la forme de la courbe du diamètre moyen change et devient similaire à celle du blanc et le temps d'acquisition est plus long. Ceci signifie qu'il faut plus de temps pour saturer la sonde, donc que le copolymère ralentit globalement les processus de formation des hydrates. Nous passons donc d'un comportement chute du diamètre moyen à un comportement augmentation modérée du diamètre moyen.

A 55 bar, pour des concentrations de 0,15, 0,3 et 0,5%, le diamètre moyen décroît rapidement (pendant environ 15 minutes) comme dans le cas du blanc. A 0,8%, il reste constant puis décroît et le temps d'acquisition est deux fois plus long que dans le cas du blanc. A 1%, il reste quasi constant pendant la durée de l'expérience et le temps d'acquisition est trois fois supérieur à celui du blanc. Ainsi, dans ces deux derniers cas, nous observons un changement de comportement de l'évolution du diamètre moyen qui se stabilise au lieu de diminuer et la durée d'observation très supérieure à celle du blanc indique que le copolymère ralentit globalement la formation des hydrates.

La figure 4-29 compare l'évolution du nombre de particules à 45 bar et 55 bar.

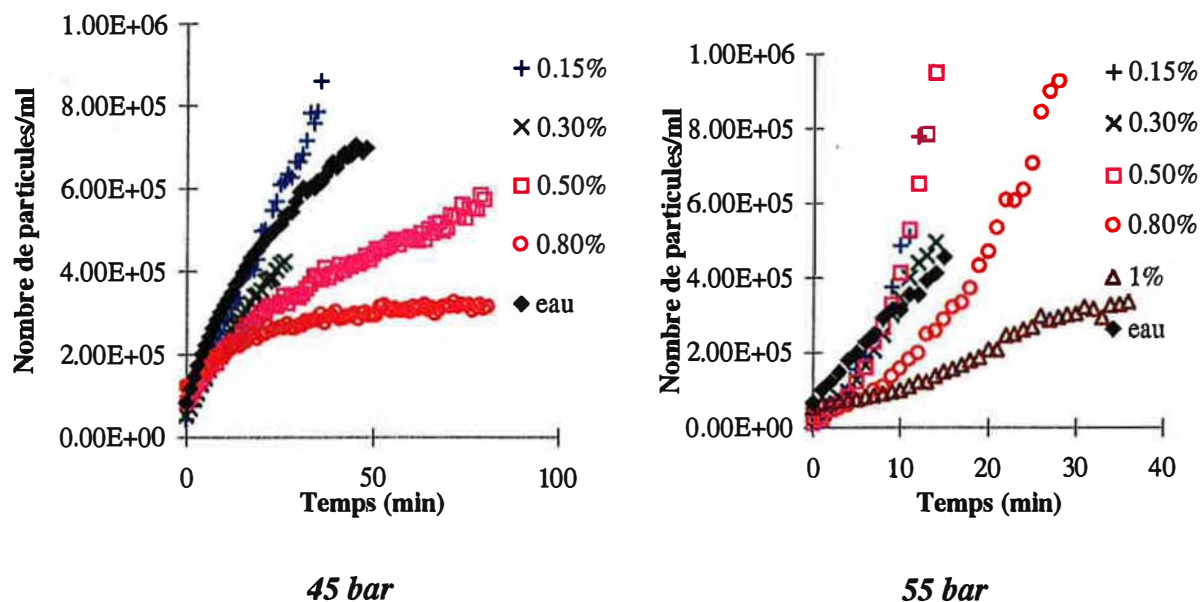


Figure 4-29

*Performances des copolymères AA/AMPS sur le nombre de particules*

A 45 bar, le copolymère à 0,15% favorise la formation de particules, celles-ci sont en moyenne plus grosses que pour l'eau. A 0,3%, il limite un peu le nombre de particules. Dans ces deux cas, la sonde est plus vite saturée que dans le cas du blanc, le copolymère n'a pas d'action inhibitrice, il semble même qu'il ait un effet négatif (plus de particules plus grosses vues par la sonde). A partir de 0,5%, les courbes sont de type logarithmique. Plus la concentration augmente, plus le copolymère a une action marquée. A 0,8%, il limite fortement la croissance du nombre de particules, celui-ci étant presque constant au bout d'une vingtaine de minutes de croissance. A 1%, il n'est plus possible de faire le calcul granulométrique, la formation étant presque bloquée.

Il existe donc un seuil de concentration pour lequel le copolymère est efficace sur la quantité d'hydrates formés : il est de 0,5% à 45 bar. C'est la même valeur de seuil que pour la vitesse de consommation du gaz. Ce qui est logique puisque la vitesse de consommation du gaz est liée à la quantité d'hydrates formés. Nous observons encore un changement de l'évolution du nombre de particules :

- 0,15 et 0,3% : comportement croissance exponentielle du nombre de particules,
- 0,5 et 0,8% : croissance logarithmique du nombre de particules.

A 55 bar, la courbe du nombre de particules dans le cas du blanc est de type exponentielle. Pour une concentration en copolymère de 0,15, 0,3 et 0,5%, il n'y a pas de limitation du nombre de particules et les courbes sont aussi de type exponentielle. A 0,8%, le copolymère limite le nombre de particules mais conserve la même forme d'évolution rapide. Il faut atteindre une concentration de 1% en copolymère pour réduire très fortement le nombre de particules ainsi que sa vitesse de croissance avec une courbe de type logarithmique. Egalement, nous observons clairement que ce copolymère à 0,8 et 1% réduit la pente du nombre de particules en fonction du temps au temps initial par rapport à l'eau. Nous en déduisons qu'il ralentit la germination primaire au début de la cristallisation.

A 55 bar, il existe donc également un seuil de concentration pour lequel le copolymère limite la quantité d'hydrates formés. Il est de 0,8%, comme pour la vitesse de consommation du gaz. Nous observons encore un changement de l'évolution du nombre de particules :

- de 0,15 à 0,8% : comportement croissance exponentielle du nombre de particules,
- 1% : croissance logarithmique du nombre de particules.

#### Bilan :

La figure 4-30 récapitule les différents comportements granulométriques observés en fonction de la concentration aux trois pressions d'étude.

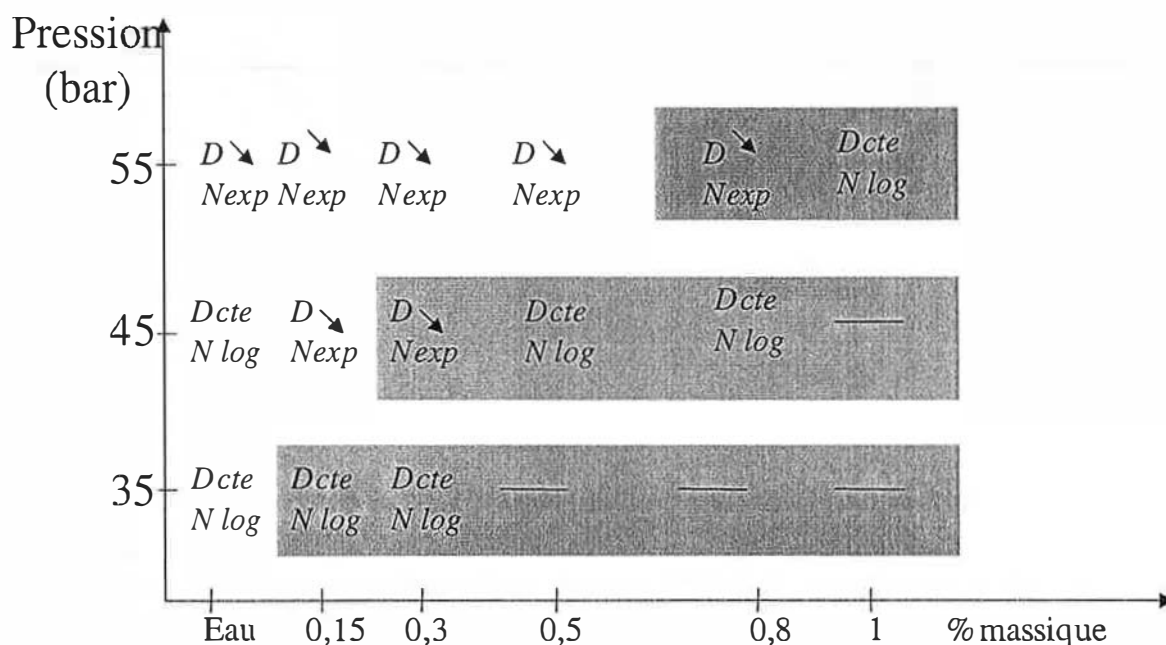


Figure 4-30

*Carte des comportements en fonction de la concentration*

#### 4.4.3. Conclusion

A 35 bar, le copolymère prolonge significativement le temps de latence à partir de 0,15% en masse de matière active. Il n'est pas possible de former des hydrates à partir de 0,5% en masse de matière active. Le copolymère limite d'autant mieux la quantité d'hydrates formés que la concentration augmente.

A 45 bar, le copolymère est efficace sur le temps de latence et très efficace sur la quantité d'hydrates formés à partir de 0,5% en masse de matière active.

A 55 bar, le copolymère est efficace sur le temps de latence (resp sur la quantité d'hydrates formés) à partir de 1% (resp 0,8%) en masse de matière active.

Il existe donc des « concentrations seuil » à partir desquelles le copolymère a une action favorable sur le temps de latence et la granulométrie. Logiquement, la concentration seuil à partir de laquelle l'additif a une action significative sur le nombre de particules est inférieure à celle où on observe un effet important sur le temps de latence. En d'autres termes, dans des conditions de pression et d'agitation données, lorsque la concentration en copolymère augmente, on voit d'abord un effet sur la croissance puis un effet sur le temps de latence. Donc il y a d'abord un ralentissement de la croissance cristalline puis à une concentration plus élevée, un blocage de la cristallisation. Ces seuils augmentent avec la force motrice.

#### 4.5. Conclusion globale

Nous avons étudié les performances de différents copolymères AA/AMPS sur l'hydrate de méthane en fonction du taux d'AMPS dans le copolymère, de la masse moléculaire moyenne et de la concentration en copolymère.

Pour des copolymères à différents taux en AMPS, à une vitesse d'agitation de 400 rpm, il se dégage un optimum d'efficacité sur les résultats macroscopiques et microscopiques pour un taux molaire en AMPS compris entre 40 et 50%, le copolymère à 40% étant plus efficace à faible force motrice (35 bar) et celui à 50% étant plus efficace à des forces motrices plus grandes (45 et 55 bar). Les évolutions du diamètre moyen et du nombre de particules montrent que :

A faible force motrice (35 bar), le copolymère à 40% en AMPS bloque la cristallisation et celui à 50% en AMPS forme deux fois moins de particules que l'eau.

A force motrice plus élevée (45 et 55 bar), seul le copolymère à 50% en AMPS peut limiter le nombre d'hydrates formés et leur croissance, en empêchant la génération de petites particules qui font chuter le diamètre moyen et croître très rapidement le nombre de particules. L'efficacité du copolymère à 50% en AMPS est encore accrue par le fait que sa masse est plus élevée. Outre la viscosité de la solution qui est plus élevée, les chaînes macromoléculaires sont plus longues donc comportent plus de motifs susceptibles de s'adsorber à la surface des cristaux et de bloquer les processus de cristallisation.

Pour une vitesse d'agitation de 500 rpm, les copolymères à 40 et 50% en AMPS sont tous deux efficaces sur les résultats macroscopiques et microscopiques à faible force motrice (35 bar). Cependant, à force motrice plus forte (45 bar), même si les copolymères prolongent le temps de latence, ils ne parviennent plus à limiter la quantité d'hydrates à partir du moment où le processus de cristallisation est amorcé.

L'étude de copolymères à 50% en AMPS présentant différentes masses moléculaires moyennes nous a permis de mettre en évidence un seuil de masse moléculaire moyenne à partir duquel le copolymère est efficace sur les résultats macroscopiques et microscopiques. Ainsi, à 35 bar, tous les copolymères augmentent le temps de latence, avec un effet très marqué pour le copolymère de plus forte masse et plus la masse est importante, plus le copolymère limite le nombre de particules. A des forces motrices plus élevées (45 et 55 bar), le copolymère 50, 1146000 qui présente la viscosité la plus élevée (14,5 mPa.s), la masse moléculaire moyenne en poids la plus grande (1 146 000 g/mol) et le rayon de giration le plus grand (70,5 nm) donne les meilleures performances sur le temps de latence et la granulométrie.

Nous avons enfin mis en évidence des « concentrations seuil » à partir desquelles le copolymère a une action favorable sur le temps de latence et la granulométrie. Nous observons que la concentration seuil à partir de laquelle l'additif a une action significative sur le nombre de particules est inférieure à celle où on observe un effet important sur le temps de latence. Ainsi, à pression et agitation fixées, lorsque la concentration en copolymère augmente, il y a d'abord un effet sur la croissance puis un effet sur le temps de latence. Donc il y a d'abord un ralentissement de la croissance cristalline puis à une concentration plus élevée, un blocage de la cristallisation. Ces seuils augmentent avec la force motrice.









<b>5. MODELISATION</b>	<b>113</b>
5.1. MODÉLISATION DES PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES DE CRISTALLISATION .....	114
5.1.1. <i>Germination primaire à deux couches</i> .....	114
5.1.2. <i>Croissance</i> .....	118
5.1.3. <i>Agglomération</i> .....	121
5.1.4. <i>Germination secondaire</i> .....	121
5.1.5. <i>Fragmentation</i> .....	121
5.2. RÉOLUTION DU BILAN DE POPULATION .....	122
5.3. COMPORTEMENTS ASYMPTOTIQUES ET INITIAUX DU MODÈLE .....	124
5.3.1. <i>Germination primaire et croissance (modèle simplifié)</i> .....	124
5.3.2. <i>Modèle complet</i> .....	125
5.3.3. <i>Conclusion</i> .....	128
5.4. INTERPRÉTATION DES PERFORMANCES DES ADDITIFS .....	128
5.4.1. <i>Germination primaire et croissance</i> .....	128
5.4.2. <i>Application du modèle asymptotique</i> .....	134





## 5. MODELISATION

Ce chapitre se décompose en quatre parties. Nous présentons tout d'abord la modélisation des différents processus élémentaires de la cristallisation. Nous explicitons ensuite la résolution du bilan de population qui nous conduit à un système d'équations différentielles. Par une étude des comportements asymptotiques du modèle, nous montrons alors qu'il est possible de résoudre facilement ce système pour étudier séparément les différents processus élémentaires. Enfin, nous interprétons l'action des additifs sur la granulométrie des particules d'hydrate.

## 5.1. Modélisation des processus élémentaires de cristallisation

### 5.1.1. Germination primaire à deux couches

Nous avons utilisé le modèle proposé par Jones et al (1992) et relatif à la précipitation de carbonate de calcium à une interface plane gaz-liquide, à partir de la carbonatation gazeuse d'eau acide. Ces auteurs distinguent deux zones dans le réacteur, comme on peut le voir sur la figure 5-1.

- La première zone est constituée d'une couche à l'interface d'épaisseur  $\delta$  égale à quelques dizaines de microns.

- La seconde zone est le cœur de la solution où la concentration en gaz dissous est supposée uniforme, sauf peut-être au voisinage des particules d'hydrates.

$c_{ext}$  est la concentration à l'interface gaz/liquide,  $c_b$  est la concentration au sein de la solution,  $c_{eq}$  est la concentration à l'équilibre à 1°C.

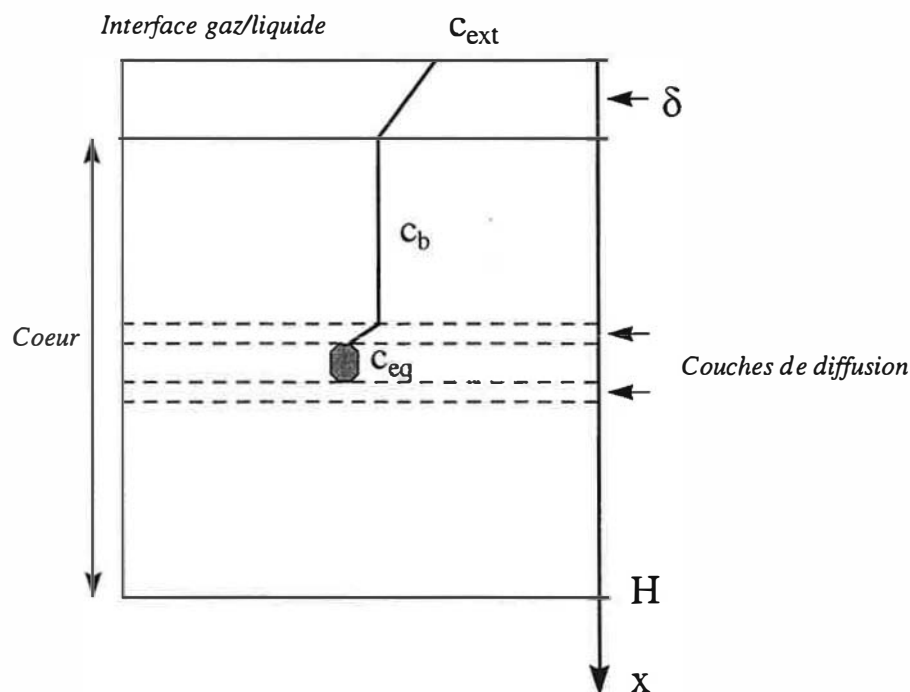


Figure 5-1

#### Profil de concentration au sein du réacteur

La couche à l'interface présentant une sursaturation élevée en gaz dissous par rapport au sein de la solution, la nucléation primaire y est très active et ce film interfacial constitue ainsi une source de germes pour le sein de la solution.

La vitesse de nucléation primaire est constituée de deux termes :

- une vitesse de nucléation primaire au sein de la solution,
- une vitesse de nucléation primaire dans le film interfacial.

□ Dans le sein de la solution, la sursaturation est uniforme et égale à  $S_b = \frac{c_b}{c_{eq}}$ ,  $c_b$  étant la concentration dans le sein et la vitesse de nucléation primaire s'écrit (modèle de Volmer) :

$$B_{I,2} = k_1 \exp\left(-\frac{B}{\ln^2(S_b)}\right) \quad (5-1)$$

où  $k_1$  et  $B$  sont des constantes.

□ Dans le film interfacial :

Compte tenu de sa faible épaisseur (quelques microns ou dizaines de microns), on peut considérer que le gradient de concentration en gaz dissous y est constant.

La sursaturation relative à la profondeur  $z$  s'écrit :

$$S(z) = S_M - \frac{S_M - S_b}{\delta} z \quad (5-2)$$

$S_M$  désigne la sursaturation relative à l'interface,  $S_M = c_{ext}/c_{eq}$ ,  $S_b$  la sursaturation relative au cœur de la solution et  $\delta$  l'épaisseur du film interfacial.

La vitesse de germination dans la couche limite doit prendre en compte la variation de sursaturation. Si  $\Sigma$  désigne la surface du liquide,  $V$  le volume total du liquide réactionnel, et  $\delta$  l'épaisseur de la couche limite, la quantité totale de particules créées par germination primaire à l'interface gaz/liquide peut alors s'exprimer sous la forme :

$$\Sigma \int_0^\delta k_1 \exp\left(\frac{-B}{\ln^2 S_z}\right) dz \text{ avec } S_z = S_M + \frac{S_b - S_M}{\delta} z$$

En faisant le changement de variable  $x=z/\delta$ , et en ramenant la quantité totale des germes à l'unité de volume réactionnel, on obtient :

$$B_{I,1} = \frac{\Sigma}{V} k_1 \delta \int_0^1 \exp\left(\frac{-B}{\ln^2(S_M + (S_b - S_M)x)}\right) dx \quad (5-3)$$

avec  $a = \frac{\Sigma}{V}$ , on a :

$$B_{I,1} = k_1 a \delta \int_0^1 \exp\left(\frac{-B}{\ln^2(S_M + (S_b - S_M)x)}\right) dx \quad (5-4)$$

Nous obtenons une expression de  $B_{I,1}$  sous forme de l'intégrale d'une exponentielle dépendant d'une constante  $B$ . Pour simplifier cette expression, nous observons comment elle varie dans une large gamme de valeurs de  $B$ .

Plaçons nous dans un cas typique : pression appliquée dans le réacteur égale à deux fois la pression d'équilibre des hydrates, soit  $S_M=2$ . La figure 5-2 présente l'évolution de la vitesse de germination primaire adimensionnée  $B_{I,1}(S_b)/B_{I,1}(S_M)$  dans la couche limite en fonction de la sursaturation  $S_b$  au sein de la solution.

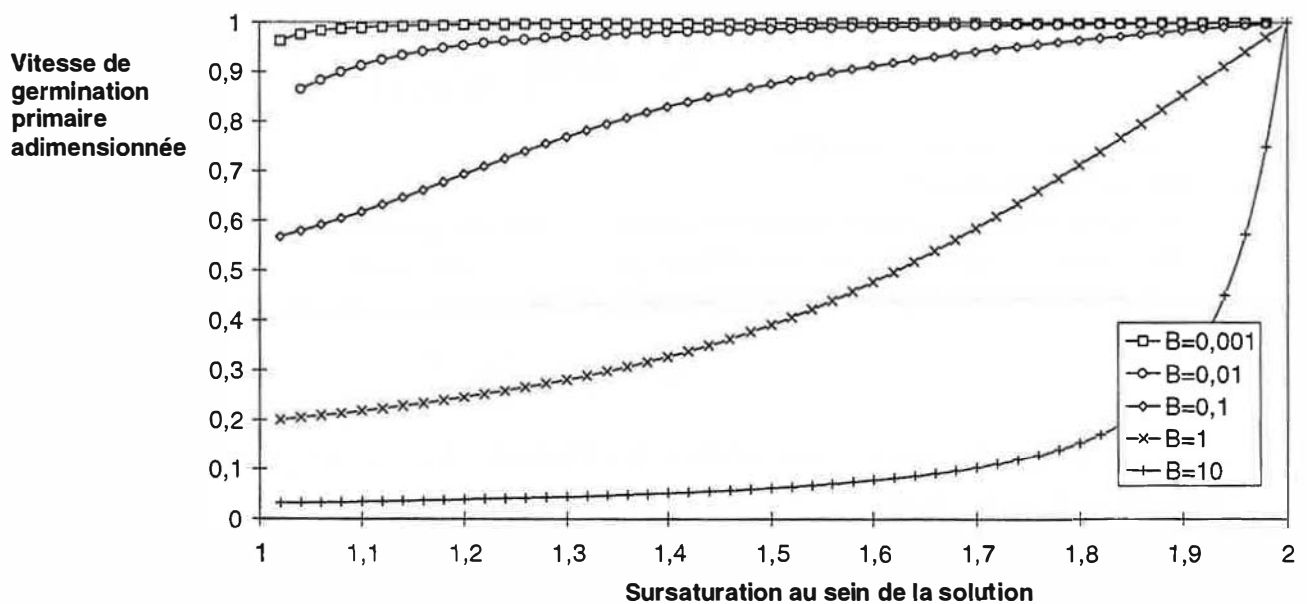


Figure 5-2

*Evolution de la vitesse de germination primaire adimensionnée  $B_{I,1}(S_b)/B_{I,1}(S_M)$  dans la couche limite en fonction de la sursaturation  $S_b$  au sein de la solution et pour une sursaturation  $S_M=2$*

On constate que la vitesse de germination primaire  $B_{I,1}$  est toujours non nulle. En effet, la surface la plus au contact avec le gaz est constamment maintenue à une sursaturation  $S_M$  suffisante pour initier la germination primaire. Il est important de remarquer que pour les faibles valeurs de  $B$ , la vitesse de germination surfacique reste pratiquement constante quelle que soit la valeur de la sursaturation  $S_b$  au sein de la solution. Par contre, lorsque  $B$  est grand, la vitesse de germination varie fortement avec la valeur de la sursaturation  $S_b$ .

Il est intéressant de remarquer que, d'après l'allure des vitesses de germination primaire dans la couche limite gaz/liquide, on peut, en première approximation, exprimer  $B_{I,1}$  sous la forme :

$$B_{I,1} = b_0 + k_I (c_b - c_{eq})^q \quad (5-5)$$

Pour les faibles valeurs de  $B$ , on prendra  $q=0$  ; pour les valeurs intermédiaires de  $B$ , on pourra prendre  $q=1$ , et pour les fortes valeurs de  $B$ , il faudra prendre  $q>1$ .

Cette expression ne rend cependant pas compte de la réalité sur un large domaine de sursaturation. Nous proposons donc une autre démarche, fondée sur un modèle de germination primaire simplifié.

### • Modèle simplifié pour la germination primaire :

L'expression de  $B_{I,1}$  ne peut rendre compte de la germination primaire sur une large gamme de sursaturation. Pour avoir une expression de la vitesse de germination qui rend compte des résultats expérimentaux, certains auteurs font intervenir la vitesse de croissance dans la vitesse de germination primaire. Ainsi, Randolph et Larson donnent une expression de la vitesse de germination sous la forme d'une constante que multiplie la vitesse de croissance  $G$  à une puissance  $n$ .

Nous exprimons le flux de germination par une expression simplifiée utilisée par Randolph et Larson :

$$B_{I,1} = k_1 G^n \quad (5-6)$$

où  $k_1$  et  $n$  sont des constantes.

Nous prenons pour la vitesse de croissance  $G$  un modèle du type loi de puissance :

$$G = k_g (c_b - c_{eq})^p \quad (5-7)$$

où  $k_g$  et  $p$  sont des constantes.

En posant  $\Delta c_b = c_b - c_{eq}$ , nous avons :  $G = k_g (\Delta c_b)^p$ .

Cette expression de  $B_{I,1}$  présente plusieurs avantages.

Premièrement, elle met en évidence le couplage entre vitesse de croissance et vitesse de germination. C'est un fait expérimental qui a été relevé par de nombreux auteurs mais pour lequel on ne dispose pas de modèle théorique. Cette expression est une réponse semi qualitative à ce manque de modélisation. Deuxièmement, c'est une expression analytiquement simple.

En utilisant cette nouvelle expression de  $B_{I,1}$ , la vitesse de germination primaire due à l'ensemble de la couche interfaciale s'obtient à nouveau par intégration des contributions des différentes profondeurs  $z$  :

$$\sum_0^\delta k_1 k_g^n (\Delta c_z)^{np} dz \text{ avec } (\Delta c)_z = (\Delta c)_M + \frac{(\Delta c)_b - (\Delta c)_M}{\delta} z$$

En faisant le changement de variable  $x=z/\delta$ , et en ramenant la quantité totale des germes à l'unité de volume réactionnel, on obtient :

$$B_{I,1} = \frac{\sum}{V} k_1 k_g^n \delta \int_0^1 (\Delta c_M + (\Delta c_b - \Delta c_M)x)^{np} dx \quad (5-8)$$

où  $a = \frac{\sum}{V}$  (aire interfaciale)

On obtient :

$$B_{I,1} = k_1 k_g^n a \delta \int_0^1 (\Delta c_M + (\Delta c_b - \Delta c_M)x)^{np} dx \quad (5-9)$$

Si  $\Delta c_b \neq \Delta c_M$ , c'est à dire  $c_{ext}$  différent de  $c_b$ , ce qui est généralement le cas, on obtient :

$$B_{I,1} = \frac{k_1 k_g^n a \delta}{(np+1)(\Delta c_b - \Delta c_M)} \left[ (\Delta c_M + (\Delta c_b - \Delta c_M)x)^{np+1} \right]_0^1$$

Finalement, on obtient une solution analytique simple du flux de germination primaire provenant de la surface :

$$B_{I,1} = \frac{k_1 k_g^n a \delta (\Delta c_b^{np+1} - \Delta c_M^{np+1})}{(np+1)(\Delta c_b - \Delta c_M)} \quad (5-10)$$

Nous remarquons que la vitesse de germination intégrée sur la couche est de la forme  $B_{I,1} = b_0 + f(\Delta c_b)$ , avec  $f(\Delta c_b) = 0$  quand  $\Delta c_b = 0$ . Nous retrouvons donc une expression analogue au cas du modèle non simplifié (cf paragraphe 5.1.1.) où  $B_{I,1} = b_0 + k_I (c_b - c_{eq})^q$ .

La valeur minimale du flux de germination quand  $\Delta c_b$  tend vers zéro est donc :

$$B_{I,1\min} = \frac{k_1 k_g^n a \delta \Delta c_s^{np}}{(np + 1)} \quad (5-11)$$

### 5.1.2. Croissance

La croissance est constituée de deux étapes :

- le transport du gaz depuis le sein de la solution jusqu'à l'interface cristal-liquide à travers la couche de diffusion (étape de vitesse  $G_{diff}$ ),
- l'incorporation des molécules de méthane dans le réseau cristallin de l'hydrate (étape de vitesse  $G_{réac}$ ).

Pour déterminer  $G_{diff}$ , nous utilisons une loi linéaire de la forme :

$$G_{diff} = k_g (c_b - c_{eq}) = k_g \Delta c_b \quad (5-12)$$

où  $c_b$  est la concentration en méthane dissous au sein de la solution et  $c_{eq}$  la concentration à l'équilibre,  $k_g$  est le coefficient de transfert de matière à travers la couche de diffusion. Cette constante  $k_g$  est calculée à partir de la relation de Armenante et Kirwan (1989) qui relie les nombres de Sherwood ( $Sh$ ), de Reynolds ( $Re$ ) et de Schmidt ( $Sc$ ) par l'équation :

$$Sh = 2 + 0,52 Re^{0,52} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (5-13)$$

Avec :  $Sh = \frac{k_g D}{\mathcal{D}}$ ,  $Sc = \frac{\nu}{\mathcal{D}}$  et  $Re = \frac{D^{\frac{4}{3}} \varepsilon^{\frac{1}{3}}}{\nu}$

où  $D$  est le diamètre de la particule considérée.

$\mathcal{D}$  est la diffusivité du méthane dans l'eau soit  $9,67 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

$\nu$  est la viscosité cinématique de l'eau à  $0^\circ\text{C}$  soit  $1,79 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ .

$\varepsilon$  est la dissipation d'énergie par unité de masse de fluide et s'obtient par :  $\frac{N_p D_s^5 N^3}{V}$

(Baldi et al (1978)). Dans cette équation,  $V$  désigne le volume de la cuve et est égal à un litre.  $D_s$  désigne le diamètre de l'agitateur et est égal ici à  $0,058 \text{ m}$ .  $N$  est la vitesse d'agitation en  $\text{s}^{-1}$  et  $N_p$  est le nombre de puissance pour l'agitateur, il est égal à 1 pour un agitateur à quatre pales droites.

La corrélation d'Armenante et Kirwan est valable pour un diamètre de particule  $D$  inférieur à  $30 \mu\text{m}$ , pour un nombre de Reynolds supérieur à  $10^{-2}$  et pour un nombre de Sherwood supérieur à 3,5, conditions qui sont satisfaites par notre système.

Nous obtenons une relation liant  $k_g$  à la vitesse d'agitation en rpm  $w$  et au diamètre de particule  $D$  :

$$k_g = 2,54 \cdot 10^{-13} \frac{1}{D} + 2,5423 \cdot 10^{-11} D^{-0,31} w^{0,52} \quad (5-14)$$

Afin de supprimer la dépendance du diamètre dans les calculs, nous remplaçons  $k_g$  par sa valeur moyenne  $\tilde{k}_g$  dans l'intervalle de taille de particules de l'expérience.

Nous obtenons ainsi :

$$\tilde{k}_g = k_g = 1,2 + 0,06 w^{0,52} \quad (5-15)$$

$k_g$  est en  $\text{cm}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $w$  en rpm.

Nous allons à présent expliciter la vitesse de croissance due à l'incorporation des molécules dans le cristal.

Nous pouvons exprimer  $G_{\text{réac}}$  sous la forme :

$$G_{\text{réac}} = k_g'' (c_b - c^*)^p \quad (5-16)$$

$c^*$  est une concentration limite permettant de définir une éventuelle zone morte entre  $c_{\text{eq}}$  et  $c^*$  au sein de laquelle la vitesse de croissance est nulle.

Une approximation raisonnable est de supposer que la vitesse de croissance correspond au minimum des deux vitesses  $G = \min(G_{\text{diff}}, G_{\text{réac}})$ . Ceci est illustré sur la figure 5-3.

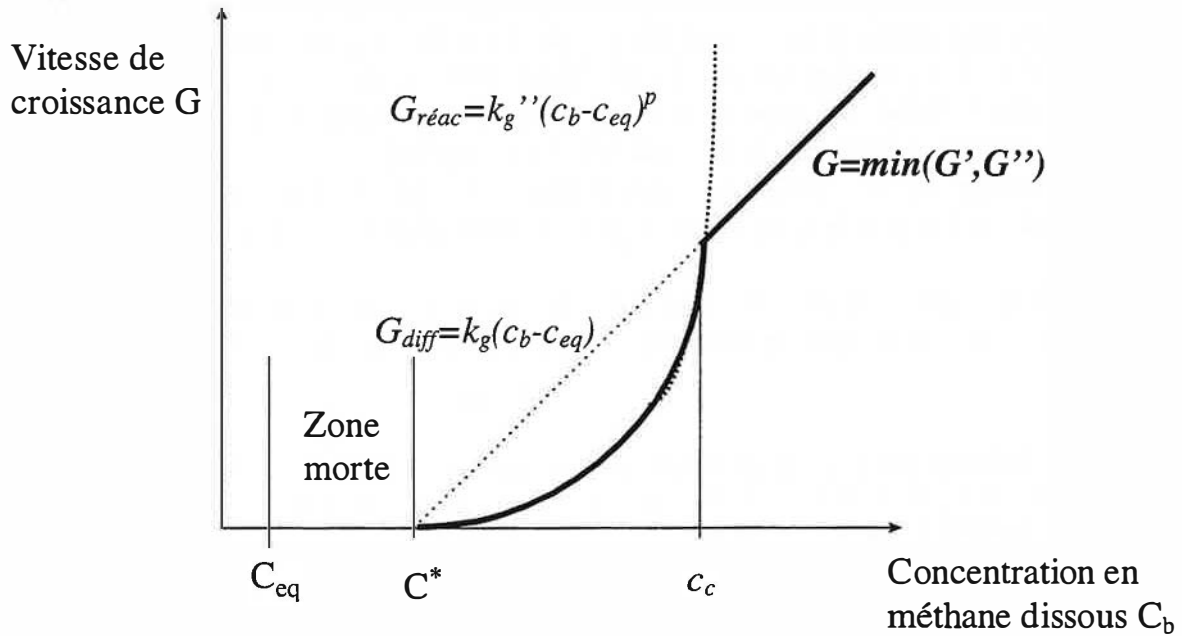


Figure 5-3

*Vitesse de croissance en fonction de la concentration en méthane dissous (cas  $p > 1$ )*

Dans l'expression de  $G_{\text{réac}}$  ( $G_{\text{réac}} = k_g'' (c_b - c^*)^p$ ), si  $p = 1$ , la vitesse de croissance sera, sur tout le domaine de concentration :

- soit  $G_{\text{diff}}$  si  $k_g / k_g'' < 1$ ,
- soit  $G_{\text{réac}}$  dans le cas contraire.

Par contre si  $p > 1$  dans l'expression de  $G_{\text{réac}}$ , on observera un changement de régime pour une valeur critique  $c_c$  de la concentration (figure 5-3) : pour  $c < c_c$ , la vitesse de croissance sera limitée par la réaction, c'est à dire l'intégration des molécules de méthane dans le réseau cristallin de l'hydrate et pour  $c > c_c$ , la vitesse de croissance sera limitée par la diffusion. Le changement de régime se fait en :



$$c_c = c^* + \left( \frac{k_g}{k_g} \right)^{\frac{1}{p-1}} \quad (5-17)$$

• **Vitesse de consommation et croissance : interprétation des résultats expérimentaux pour l'eau pure**

L'expression de la vitesse de consommation de gaz que l'on retrouve de façon classique dans la littérature (Herri (1996)) est la suivante :

$$r = k_L a (c_{ext} - c_b) \quad (5-18)$$

Les valeurs de  $k_L a$  ont été mesurées dans notre réacteur pour le système eau/méthane à différentes pressions et vitesses d'agitation. En présence d'hydrates,  $c_b$  est fixée par la compétition entre l'absorption du gaz dans l'eau et la cristallisation, le terme dû à la cristallisation devenant de plus en plus prépondérant au fur et à mesure que les cristaux se forment. En accord avec d'autres auteurs, (Skovborg et Rasmussen (1994), Herri (1996)), nous supposons que l'absorption est limitante dès le début de l'apparition des hydrates, par conséquent,  $c_b$  devrait être très voisin de  $c_{eq}$ , concentration à l'équilibre à 1°C, soit  $5,871 \cdot 10^{-5}$  mol/mL.

Connaissant la vitesse de consommation de gaz à différentes pressions et vitesses d'agitation par l'expérience, nous pouvons donc déterminer la valeur de la concentration dans le bulk  $c_b$ .

Nous avons calculé cette concentration  $c_b$  au sein de la solution pour l'eau pure dans différentes conditions expérimentales. Les résultats sont donnés dans le tableau 5-1 :

Tableau 5-1

*Détermination de la concentration de méthane au sein de la solution pour l'eau pure*

$c_b$ (mol/mL)	35 bar	45 bar	55 bar	60 bar
400 rpm	$6,912 \cdot 10^{-5}$	$8,245 \cdot 10^{-5}$	$9,096 \cdot 10^{-5}$	$9,33 \cdot 10^{-5}$
500 rpm	$6,101 \cdot 10^{-5}$	$7,341 \cdot 10^{-5}$	-	-

Nous constatons que la concentration au sein de la solution n'est jamais rigoureusement égale à la concentration à l'équilibre. A vitesse d'agitation fixée, plus la pression augmente, plus la concentration au sein de la solution tend à s'éloigner de la concentration à l'équilibre (à 400 rpm,  $c_b = 6,912 \cdot 10^{-5}$  mol/mL à 35 bar et  $c_b = 9,33 \cdot 10^{-5}$  mol/mL à 60 bar). A pression constante, plus la vitesse d'agitation augmente, plus la concentration au sein de la solution se rapproche de la concentration à l'équilibre. Ce dernier résultat est logique et s'explique par l'augmentation du transfert de matière avec la vitesse d'agitation.

Ainsi, le fait que la concentration au sein de la solution soit supérieure à la concentration à l'équilibre indique qu'il existe une zone morte pour l'eau pure. Comme on peut le voir sur la figure 6-3, la zone morte est un intervalle de concentration  $[c_{eq}, c^*]$  où la vitesse de croissance est nulle. Cette zone morte est d'autant plus large que :

- la pression augmente à vitesse d'agitation fixée,
- la vitesse d'agitation diminue à pression fixée.

Cette zone morte serait due à des impuretés présentes sur les parois de la cuve, de la sonde turbidimétrique ou de l'agitateur.

### 5.1.3. Agglomération

La contribution de l'agglomération dans le bilan de population des cristaux d'hydrates est donnée par un terme  $A_g$  (Smoluchowski (1917), Randolph et Larson (1968)) :

$$A_g = \frac{1}{2} \int_0^v K(v-v', v') f(v-v') f(v') dv' - f(v) \int_0^\infty K(v, v') f(v') dv' \quad (5-19)$$

$v$  et  $v'$  sont des volumes de particules et  $f$  la fonction de distribution des particules en volume.

$K_{ij}=K(v_i, v_j)$  est le noyau d'agglomération entre deux particules de volume  $v_i$  et  $v_j$ . Il s'exprime en fonction de la taille des particules et de l'hydrodynamique du milieu. Dans notre cas, nous utilisons des modèles d'agitation turbulente (Camp et Stein (1943), Saffman et Turner (1956), De Boer et al (1989)), caractérisés par l'expression du noyau suivante :

$$K_{ij} = \frac{4}{3} \dot{\gamma} \alpha (r_i + r_j)^3 \quad (5-20)$$

où  $\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{2}{15} \frac{\varepsilon}{\nu}}$  est le gradient de vitesse dans le tourbillon de Kolmogoroff et  $r_i$  et  $r_j$  les rayons des particules qui s'agglomèrent.  $\alpha$  est le coefficient d'efficacité de capture (Van de Ven et Mason (1977), Higashitani et al (1982, 1983)).

Nous simplifions cette expression en écrivant :

$$K_{ij} = \frac{4}{3} \dot{\gamma} \alpha (2\bar{R})^3 \quad (5-21)$$

Dans cette expression,  $\bar{R}$  désigne le rayon moyen de la distribution.  $\alpha$  s'exprime par (Higashitani et al (1982, 1983)) :

$$\alpha = C_A^{0,18}, \text{ où } C_A = \frac{A}{36\pi\dot{\gamma}\bar{R}^3} \quad (5-22)$$

$A$  désigne la constante de Hamaker de l'hydrate de méthane dans l'eau et se calcule à partir des indices de réfraction de l'hydrate de méthane et de l'eau (Gregory (1969)).

Pour un diamètre moyen de 10  $\mu\text{m}$ ,  $\alpha$  est égal à  $3 \cdot 10^{-4}$ . Cette très faible valeur est due aux structures similaires de l'eau et de l'hydrate de méthane.

### 5.1.4. Germination secondaire

La germination secondaire est la production de nouveaux cristaux à partir de cristaux parents en milieu sursaturé et agité. Sa nature est multiple et encore imparfaitement connue. Nous considérons ici la germination secondaire vraie, c'est à dire dépendant de la sursaturation. La vitesse de nucléation secondaire  $B_{II}$  est donnée par une relation du type :

$$B_{II} = k_2 M_2 (c - c_{eq})^m \quad (5-23)$$

$k_2$  est une constante qui dépend de la vitesse d'agitation,  $m$  est une constante et  $M_2$  est le moment d'ordre 2 de la distribution.

### 5.1.5. Fragmentation

Comme expliqué dans la partie bibliographique, nous considérons ici un phénomène de production de cristaux secondaires purement mécanique dont la vitesse est donnée par :

$$B_{III} = k_3 M_2 \quad (5-24)$$

Dans cette expression,  $k_3$  est une constante qui dépend de la vitesse d'agitation. Il pourra être commode de considérer ce phénomène comme un cas particulier de germination secondaire ( $m=0$ ).

## 5.2. Résolution du bilan de population

Nous avons explicité séparément les différents processus élémentaires de la cristallisation. Le but est à présent de calculer la fonction de densité de population de particules de rayon  $R$ ,  $f(R)$  afin de déterminer toutes les caractéristiques granulométriques de la suspension.

Nous écrivons le bilan de population sur les cristaux d'hydrates (Randolph (1964)) :

$$\frac{\partial f(R)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left( \frac{dR}{dt} f(R) \right) = B(R) - D(R) \quad (5-25)$$

Dans ce bilan, nous trouvons :

- $\frac{\partial f(R)}{\partial t}$  qui est un terme d'accumulation,
- $\frac{\partial}{\partial R} \left( \frac{dR}{dt} f(R) \right)$  qui est l'afflux net en particules dans la classe  $[R, R+dR]$  dû à l'entrée dans la classe, par croissance, des particules plus petites et à la sortie de la classe, par croissance, des particules plus grosses,
- $B(R)$  est un terme de génération qui regroupe les contributions de la nucléation primaire, de la nucléation secondaire, de l'agglomération et de la fragmentation,
- $D(R)$  est un terme de disparition essentiellement dû à l'agglomération.

Nous supposons que la vitesse de croissance  $G = \frac{dR}{dt}$  est indépendante de la taille des particules. Le bilan s'écrit alors :

$$\frac{\partial f(R)}{\partial t} + G \frac{\partial f(R)}{\partial R} = B_I + B_{II} + B_{III} + A_g \quad (5-26)$$

où  $B_I$  est la contribution de la nucléation primaire,  $B_{II}$  celle de la nucléation secondaire,  $B_{III}$  celle de la fragmentation et  $A_g$  celle de l'agglomération.

Pour résoudre cette équation aux dérivées partielles, il est souvent suffisant de disposer des moments de la distribution. L'application de la méthode des moments permet d'obtenir un système d'équations différentielles ordinaires plus facile à résoudre.

En appliquant la méthode des moments  $M_i$ ,  $M_i = \int_0^\infty R^i f(R) dR$ , à l'équation du bilan de population, nous obtenons :

$$\frac{dM_0}{dt} = B_I + B_{II} + B_{III} + A_0 \quad (5-27)$$

$$\frac{dM_j}{dt} = jGM_{j-1} + A_j, \text{ pour } 1 \leq j \leq 6$$

Comme de nombreux auteurs, nous avons choisi de fermer le système en écrivant :

$$M_j = \bar{R}^{j-5} M_5, \text{ pour } j \geq 6$$

Nous allons à présent évaluer les différentes contributions  $A_j$  de l'agglomération à  $\frac{dM_j}{dt}$ .  
La quantité  $A_j$  s'écrit :

$$A_j = \int_0^{\infty} R^j A_g dR \quad (5-28)$$

Ainsi :

$$A_0 = -\frac{K}{2} M_0^2$$

$$A_3 = 0 \text{ (conservation de la masse)}$$

$$A_6 = KM_3^2$$

Le calcul de  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_4$  et  $A_5$  suppose une approximation sur  $f(v')$  ou bien, ce qui revient au même, sur  $f(R)$ . Nous prenons en compte une forme de  $f(R)$  dérivée de nos résultats expérimentaux (Herri et al (1999)) et confirmée par des simulations numériques :

$$f(R) \equiv K_A \left( 1 - \frac{R}{K_B} \right) \quad (5-29)$$

où  $K_A$  et  $K_B$  ne dépendent pas de  $R$  et nous pouvons ainsi calculer  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_4$  et  $A_5$ .

Nous injectons les différentes quantités  $A_j$  dans les équations  $\frac{dM_j}{dt}$  et nous obtenons ainsi le système différentiel suivant qui peut être considéré comme une bonne approximation numérique du problème :

$$\frac{dM_0}{dt} = B_I + B_{II} + B_{III} - \frac{K}{2} M_0^2$$

$$\frac{dM_1}{dt} = GM_0 - 0,262 KM_1 M_0$$

$$\frac{dM_2}{dt} = 2GM_1 - 0,113 KM_2 M_0$$

$$\frac{dM_3}{dt} = 3GM_2$$

Nous écrivons d'autre part le bilan matière sur le méthane dissous au sein de la solution :

$$\frac{dc_b}{dt} = k_L \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transfert de matière}}}{(c_{ext} - c_b)} - \frac{4\pi}{v_m} \underset{\substack{\nwarrow \\ \text{construction des cristaux}}}{GM_2} \quad (5-30)$$

où  $v_m$  est le volume molaire des particules d'hydrate,  $M_2$  le moment d'ordre 2 de la distribution et  $G$  la vitesse de croissance.

La résolution de ce système à cinq équations nous permet de calculer la sursaturation relative ( $S_b = \frac{c_b}{c_{ext}}$ ), le nombre total de particules par unité de volume et le rayon moyen de ces particules en fonction du temps.

Le système est résolu par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4.

### 5.3. Comportements asymptotiques et initiaux du modèle

A partir des comportements du système physique (et du modèle) aux premiers instants de la cristallisation ou à l'inverse, après un temps très long de croissance des cristaux, il est possible d'identifier simplement la plupart des paramètres du processus.

#### 5.3.1. Germination primaire et croissance (modèle simplifié)

D'après la résolution du bilan de population, nous avons :

$$\frac{dM_0}{dt} = B_I + B_{II} + B_{III} + A_0 \quad (5-31)$$

Si nous nous plaçons aux premiers instants de la formation, nous pouvons faire l'approximation que seules la germination primaire et la croissance des particules sont prépondérantes. Dans ce cas, l'équation devient :

$$\frac{dM_0}{dt} = B_I \quad (5-32)$$

La pente du nombre de cristaux formés en fonction du temps est alors égale au flux de germination primaire  $B_{I, \min} = \frac{k_1 k_s^n a \delta \Delta c_M^{np}}{(np+1)}$ . Ainsi, la dérivée du nombre de particules en fonction du temps est proportionnelle à  $\Delta c_M^{np}$ .

Pour le système eau/méthane, en traçant  $\ln\left(\frac{dN_p}{dt}\right)$  en fonction de  $\ln(c_{ext} - c_{eq})$ , il est possible de déterminer la constante  $np$ . Nous avons calculé  $\ln\left(\frac{dN_p}{dt}\right)$  à différentes pressions (donc pour différentes valeurs de  $\ln(c_{ext} - c_{eq}) = \ln\left(\frac{r}{k_L a}\right)$ ) et à 400 rpm d'après les expériences en réacteur (cf chapitre 3, paragraphe 3.4.). La figure 5-4 montre la détermination du produit  $np$  d'après nos données expérimentales.

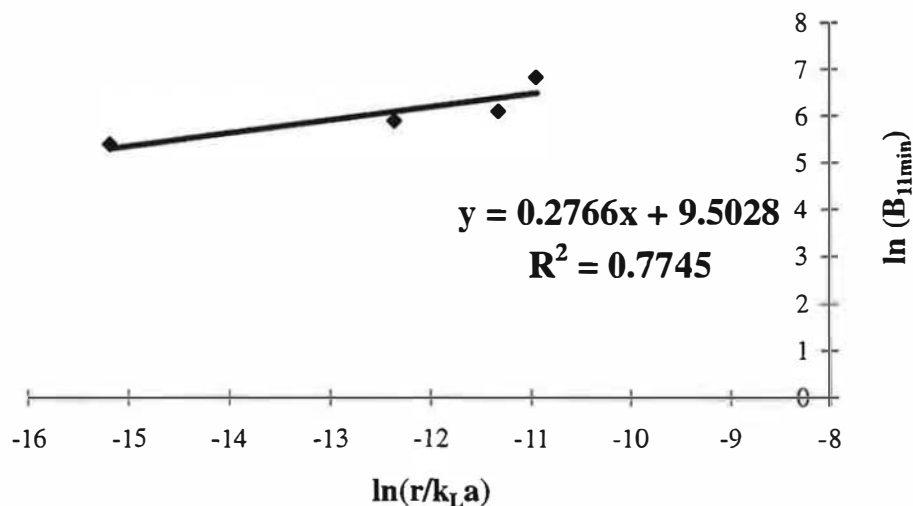


Figure 5-4

Détermination de la constante  $np$

Nous obtenons une valeur du produit  $np$  proche de 0,3 qui peut être considérée comme relativement faible par rapport aux valeurs de la littérature. Ceci s'explique sans doute par le fait que la cristallisation des hydrates est un cas très particulier de la cristallisation en solution.

### 5.3.2. Modèle complet

En tenant compte maintenant de la germination primaire, de la germination secondaire, de la croissance et de la fragmentation, l'équation  $\frac{dM_0}{dt} = B_I + B_{II} + B_{III} + A_0$  du bilan de population s'écrit :

$$\frac{dM_0}{dt} = B_I(c_b(t)) + k_2 M_2 (c_b(t) - c_{eq})^m + k_3 M_2 \quad (5-33)$$

Notre but est d'exprimer les différentes quantités qui interviennent dans cette équation en fonction du temps, afin d'en déduire des comportements asymptotiques (c'est à dire à des temps de cristallisation longs) relatifs au diamètre moyen et au nombre de particules. Par un calcul préliminaire, nous allons établir la variation en fonction du temps des moments d'ordre zéro, un et deux.

- **Calcul préliminaire :**

L'expérience montre qu'en général, la vitesse de consommation de méthane tend très vite vers une valeur constante, qui correspond à l'établissement d'une concentration constante en méthane dissous au sein de la solution. Dans ces conditions, le bilan matière représenté par l'équation  $\frac{dc_b}{dt} = k_L a(c_{ext} - c_b) - \frac{4\pi}{v_m} G M_2$  implique que  $G M_2$  tend vers A, où A est une

constante égale à  $\frac{k_L a(c_{ext} - c_{eq})}{\frac{4\pi}{v_m}}$ . Par ailleurs, la vitesse de croissance des cristaux tend vers zéro

selon une loi que l'on supposera de la forme  $G = kt^\alpha$  avec  $\alpha$  négatif.

Ainsi, pour  $t$  grand, en l'absence d'agglomération, de fragmentation et de germination secondaire, nous avons :

$$M_2 = \frac{A}{G} = \frac{A}{Kt^\alpha} \quad (5-34)$$

En reportant les expressions de  $M_2$  et  $G$  dans l'équation  $\frac{dM_2}{dt} = 2GM_1$ , nous obtenons :

$$M_1 = -\frac{A\alpha}{2K^2} t^{-(2\alpha+1)} \quad (5-35)$$

Puis en reportant  $M_1$  dans l'équation  $\frac{dM_1}{dt} = GM_0$ , nous obtenons :

$$M_0 = \frac{A\alpha(2\alpha+1)}{2K^3} t^{-(3\alpha+2)} \quad (5-36)$$

Nous connaissons ainsi les variations de  $G$ ,  $M_0$ ,  $M_1$  et  $M_2$  en fonction du temps.

Nous cherchons à présent une expression du terme de germination primaire  $b_0 + k_1 (C_b - C_{eq})^q$  en fonction du temps.

Le flux de germination primaire est égal à  $b_0 + k_1 (c_b - c_{eq})^q$ . Or, nous savons que la vitesse de croissance  $G$  s'écrit  $G = k_g (c_b - c_{eq})^p$ . Nous avons vu que  $G = Kt^\alpha$ . Donc, en identifiant les deux expressions de  $G$ , nous obtenons :  $c_b - c_{eq} = \left( \frac{K}{k_g} \right)^{\frac{1}{p}} t^{\frac{\alpha}{p}}$ . Nous pouvons donc injecter cette quantité dans l'expression de la vitesse de germination primaire  $b_0 + k_1 (c_b - c_{eq})^q$ ,

qui est donc égale à  $b_0 + k_1 \left( \frac{K}{k_g} \right)^{\frac{q}{p}} t^{\frac{\alpha q}{p}}$ .

Nous avons donc évalué tous les termes qui interviennent dans l'équation :

$$\frac{dM_0}{dt} = B_1 (c_b(t)) + k_2 M_2 (c_b(t) - c_{eq})^m + k_3 M_2$$

Nous obtenons donc l'expression suivante :

$$\frac{-A\alpha(2\alpha+1)(3\alpha+2)}{2K^3} t^{-(3\alpha+3)} = \left( b_0 + k_1 \left( \frac{K}{k_g} \right)^{\frac{q}{p}} t^{\frac{\alpha q}{p}} \right) + \frac{k_L a (C_{ext} - C_{eq})}{K k_v} \left( k_2 \left( \frac{K}{k_g} \right)^{\frac{m}{p}} t^{\frac{\alpha m}{p} - \alpha} + k_3 t^{-\alpha} \right) \quad (5-37)$$

germination primaire
germination secondaire
fragmentation

Il faut maintenant procéder à l'identification des termes en  $t$  comparables.

- Tout d'abord, remarquons que si la fragmentation existe, ( $k_3 \neq 0$ ), elle l'emporte sur tous les autres processus de création de cristaux. Dans ce cas, les termes de la germination secondaire et de la germination primaire disparaissent et par identification, nous obtenons :

$$-3\alpha - 3 = -\alpha, \text{ soit : } \alpha = -\frac{3}{2} \text{ et } K = \frac{1}{2} \left( \frac{15}{k_{III}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

On en déduit les comportements asymptotiques suivants :

$$\text{nombre de particules} = M_0 = \frac{3A}{2K^3} t^{\frac{5}{2}} \quad (5-38)$$

$$\text{diamètre moyen} = \frac{M_1}{M_0} = \frac{K}{2} t^{-\frac{1}{2}} \quad (5-39)$$

- Si nous écartons maintenant la fragmentation, et que nous n'envisageons que le rôle de la germination secondaire :

□ Si  $\frac{m}{p} < 1$ , la germination secondaire est prépondérante asymptotiquement et dans

$$\text{ce cas : } -3\alpha - 3 = \frac{\alpha m}{p} - \alpha, \text{ soit : } \alpha = -\frac{3}{2 + \frac{m}{p}}$$

$$\text{nombre de particules} \approx t^{\frac{2\frac{m}{p}-5}{2+\frac{m}{p}}} \quad (5-40)$$

$$\text{diamètre moyen} \approx t^{\frac{\frac{m}{p}-1}{\frac{m}{p}+2}} \quad (5-41)$$

□ Si  $\frac{m}{p} > 1$ , il faut comparer les rôles respectifs de la germination primaire et de la germination secondaire. Si, comme nous l'avons envisagé d'abord dans le cas du modèle de Volmer avec intégration sur le film interfacial, la vitesse de germination primaire comporte un terme constant  $b_0$ , celui-ci est toujours prépondérant et nous obtenons par identification  $\alpha = -1$ , d'où un nombre de particules proportionnel à  $t$  et un diamètre moyen dépendant de  $t$  asymptotiquement.

• **Application : interprétation des résultats expérimentaux dans le cas de l'eau pure :**

D'après les calculs ci-dessus, avec l'hypothèse selon laquelle la fragmentation est prépondérante, nous avons :

- quantité d'hydrates formés proportionnelle à  $t^{\frac{5}{2}}$
- diamètre moyen proportionnel à  $t^{\frac{1}{2}}$

Dans le cas où la germination secondaire est prépondérante, nous avons :

- quantité d'hydrates formés proportionnelle à  $t^{\frac{2\frac{m}{p}-5}{2+\frac{m}{p}}}$
- diamètre moyen proportionnel à  $t^{\frac{\frac{m}{p}-1}{\frac{m}{p}+2}}$

Ainsi, en traçant la quantité d'hydrates formés et le diamètre moyen au cours du temps en échelle logarithmique, il est possible de déterminer la dépendance du nombre de particules et du diamètre moyen en fonction du temps et donc d'identifier la fragmentation ou la germination secondaire. Les résultats sont donnés dans le tableau 5-2.

Tableau 5-2

*Identification de la germination secondaire et de la fragmentation*

	Pente de $\ln(N_p)$ vs $\ln t$	Pente de $\ln(\bar{D})$ vs $\ln t$
45 bar 500 rpm	0,821	-0,069
55 bar 400 rpm	0,579	-0,0846

Nous observons que nous n'avons pas simultanément :

- Pente de  $\ln(N_p)$  vs  $\ln t = 5/2$
- Pente de  $\ln(\bar{D})$  vs  $\ln t = -1/2$

Il ne peut donc pas s'agir de fragmentation pure.



Nous nous plaçons dans le cas où la germination secondaire est prépondérante. Nous calculons les rapports  $m/p$  à partir des pentes de  $\ln(N_p)$  et  $\ln(\bar{D})$  en fonction de  $\ln t$ . A 45 bar et 500 rpm, les valeurs de  $m/p$  correspondantes obtenues d'après  $N_p$  et  $\bar{D}$  sont voisines et proches de 1 (nous avons 1,19 et 0,86). Cependant, le cas où ce rapport  $m/p$  est égal à 1 est un cas critique qui peut correspondre à une vitesse de germination primaire ou bien encore à de la germination secondaire pure.

A 55 bar et 400 rpm, les valeurs de  $m/p$  correspondantes obtenues d'après  $N_p$  et  $\bar{D}$  diffèrent sensiblement (1,49 et 0,766), il semble qu'il soit difficile de mettre en évidence un mécanisme plutôt qu'un autre.

### 5.3.3. Conclusion

Nous avons vu par le modèle simplifié que nous pouvons, en utilisant le modèle complet identifier la germination secondaire et la fragmentation à partir des résultats granulométriques.

Nous allons à présent modéliser l'action des additifs sur la vitesse de consommation gazeuse et les résultats granulométriques, à savoir le diamètre moyen et le nombre de particules.

## 5.4. Interprétation des performances des additifs

### 5.4.1. Germination primaire et croissance

Les additifs ont un effet sur la vitesse de consommation gazeuse et sur la granulométrie. Nous allons analyser ces deux types de résultats.

L'expression de la vitesse de consommation est la suivante :

$$r = k_L a (c_{ext} - c_b)$$

$k_L a$  est inchangé par les additifs qui ne modifient pas non plus la solubilité du méthane, puisqu'ils sont utilisés en très faible concentration. Connaissant la vitesse de consommation par l'expérience, nous pouvons donc déterminer la valeur de la concentration au sein de la solution  $c_b$ . Dans le modèle d'absorption limitante,  $c_b$  est égale à  $c_{eq}$ , concentration à l'équilibre à 1°C, soit  $5,871 \cdot 10^{-5}$  mol/mL. Nous rappelons que le fait que  $c_b$  soit supérieur à  $c_{eq}$  peut être expliqué par l'existence d'une zone morte.

D'autre part, nous avons vu qu'aux premiers instants de la formation, quand seuls interviennent la germination primaire et la croissance, la pente du nombre de particules en fonction du temps était égale au flux de germination primaire. Nous pouvons donc évaluer l'action des additifs sur la germination primaire en début de réaction, dans le cas où il n'y a ni fragmentation, ni germination secondaire, ni agglomération.

Ainsi, pour chaque condition expérimentale (pression, vitesse d'agitation), nous observerons l'effet de chaque additif sur :

- la vitesse de consommation gazeuse,
- la concentration au sein de la solution déduite de la mesure de la vitesse de consommation.

#### 5.4.1.1. Influence du taux en AMPS

Nous avons utilisé différents copolymères avec des taux en AMPS allant de 25 à 80% avec des masses moléculaires moyennes en poids allant de 603 000 à 1 263 000 g/mol.

A 35 bar et aux deux vitesses d'agitation testées (400 et 500 rpm), il n'est pas possible de mesurer la vitesse de consommation gazeuse. En effet, réacteur et ballast ne sont plus rigoureusement en équilibre à cause de la microfuite du débitmètre et la régulation de pression par

apport de gaz ne peut plus se faire. Dans ces conditions, la pression est faible et donc la sursaturation aussi. On est dans la zone morte, mais on ne peut donner sa largeur [ $c_{eq}$ ,  $c_b$ ], on sait seulement que  $c_b$  est très voisin de  $c_{ext}$ .

A 45 bar et 400 rpm, les mesures de vitesse de consommation et les déterminations de  $c_b$  associées figurent dans le tableau 5-3. Les zones grisées sont relatives aux produits qui ralentissent la croissance :

Tableau 5-3

*Performances des copolymères AA/AMPS à 45 bar et 400 rpm*

Echantillon Taux en AMPS	$r$ (mol/mL/s)	$c_{ext}-c_b$ (mol/mL)	$c_b$ (mol/mL)
<i>eau</i>	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$4,27 \cdot 10^{-6}$	$8,245 \cdot 10^{-5}$
<b>25, 603 000</b> <b>25% AMPS</b>	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$	$8,228 \cdot 10^{-5}$
<b>40, 753 000</b> <b>40% AMPS</b>	-	-	-
<b>50, 1 263 000</b> <b>50% AMPS</b>	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$3,17 \cdot 10^{-6}$	$8,355 \cdot 10^{-5}$
<b>60, 769 000</b> <b>60% AMPS</b>	-	-	-
<b>80, 947 000</b> <b>80% AMPS</b>	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$5,10 \cdot 10^{-6}$	$8,157 \cdot 10^{-5}$

Tous ces additifs présentent un  $c_b > c_{eq}$ , donc il existe toujours une zone morte en présence d'additif. Le copolymère à 50% en AMPS qui réduit la vitesse de croissance a un  $c_b$  supérieur à celui du blanc, donc induit une zone morte plus large que pour le blanc. Cet additif a une action sur la croissance cristalline. Il peut donc être réellement qualifié d'inhibiteur cinétique.

A 55 bar et 400 rpm, les flux de germination primaire et les mesures de vitesse de consommation figurent dans le tableau 5-4. Les zones grisées sont relatives aux produits qui ralentissent la croissance :

Tableau 5-4

Performances des copolymères AA/AMPS à 55 bar et 400 rpm

Echantillon Taux en AMPS	r (mol/mL/s)	$c_{ext}-c_b$ (mol/mL)	$c_b$ (mol/mL)
<i>eau</i>	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$9,09 \cdot 10^{-5}$
<b>25, 603 000</b> <b>25%AMPS</b>	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$8,31 \cdot 10^{-5}$
<b>40, 753 000</b> <b>40% AMPS</b>	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$1,99 \cdot 10^{-5}$	$8,32 \cdot 10^{-5}$
<b>50, 1 263 000</b> <b>50%AMPS</b>	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$3,94 \cdot 10^{-6}$	$9,91 \cdot 10^{-5}$
<b>60, 769 000</b> <b>60%AMPS</b>	$7,1 \cdot 10^{-8}$	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$8,28 \cdot 10^{-5}$
<b>80, 947 000</b> <b>80%AMPS</b>	$12,9 \cdot 10^{-8}$	$3,69 \cdot 10^{-5}$	$6,61 \cdot 10^{-5}$

Tous ces additifs ont un  $c_b > c_{eq}$ , donc il existe toujours une zone morte. Le copolymère à 50% en AMPS est le seul à réduire la vitesse de consommation de gaz, il modifie donc la croissance en induisant une zone morte plus large que dans le cas du blanc.

A 45 bar et 500 rpm, les mesures de vitesse de consommation et les valeurs de  $c_b$  associées figurent dans le tableau 5-5. Les zones grisées sont relatives aux produits qui ralentissent la croissance :

Tableau 5-5

Effet sur la germination et la croissance à 45 bar et 500 rpm

Echantillon Taux en AMPS	r (mol/mL/s)	$c_{ext}-c_b$ (mol/mL)	$c_b$ (mol/mL)
<i>eau</i>	$6,7 \cdot 10^{-8}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$7,34 \cdot 10^{-5}$
<b>40, 753 000</b> <b>40%AMPS</b>	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$5,50 \cdot 10^{-6}$	$8,12 \cdot 10^{-5}$
<b>50, 1 263 000</b> <b>50%AMPS</b>	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$7,15 \cdot 10^{-6}$	$7,96 \cdot 10^{-5}$

Les deux copolymères réduisent la vitesse de consommation gazeuse, ils agissent donc sur la croissance en créant une zone morte plus large que pour le blanc. Cette zone est d'autant plus large que l'additif réduit la vitesse de consommation de gaz. L'additif qui ralentit le plus la croissance est le copolymère comportant 40% en AMPS.

En conclusion, le copolymère globalement le plus efficace à différentes pressions et vitesses d'agitation est celui contenant 50% en AMPS. C'est un inhibiteur de cristallisation dans la mesure où il ralentit l'étape de croissance.

#### 5.4.1.2. Influence de la masse moléculaire moyenne

Nous avons utilisé des copolymères à 50% en AMPS avec des masses moléculaires moyennes en poids allant de 567 800 à 1 146 000 g/mol.

A 45 bar et 400 rpm, nous ne parvenons pas à mesurer les vitesses de consommation de gaz, sauf dans le cas du 50, 727 000 qui donne une vitesse de consommation de gaz très supérieure à celle mesurée dans le cas de l'eau, la réaction étant trop rapide pour la déterminer avec fiabilité.

A 55 bar et 400 rpm, les flux de germination primaire et les mesures de consommation figurent dans le tableau 5-6. Les zones grisées sont relatives aux produits qui ralentissent la croissance :

Tableau 5-6

*Performances des copolymères AA/AMPS à 55 bar et 400 rpm*

Echantillon ( $\bar{M}_p$ en g/mol)	$r$ (mol/mL/s)	$c_{ext}-c_b$ (mol/mL)	$c_b$ (mol/mL)
<i>eau</i>	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$9,09 \cdot 10^{-5}$
<b>50, 568 000</b> <b>(567 800)</b>	-	-	-
<b>50, 727 000</b> <b>(726 600)</b>	-	-	-
<b>50, 856 000</b> <b>(856 300)</b>	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$9,43 \cdot 10^{-6}$	$9,367 \cdot 10^{-5}$
<b>50, 1 146 000</b> <b>(1 146 000)</b>	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$6,00 \cdot 10^{-6}$	$9,710 \cdot 10^{-5}$

Les copolymères 50, 568 000 et 50, 727 000 présentent des vitesses de consommation de gaz peu reproductibles et supérieures au blanc. Par contre, les deux additifs de plus forte masse présentent un  $c_b > c_{eq}$ , ces deux copolymères réduisent la vitesse de consommation par rapport à l'eau et induisent donc l'existence d'une zone morte plus large que pour l'eau. La zone morte est d'autant plus grande que la masse moléculaire moyenne en poids de l'additif augmente. Ces additifs ont donc une action sur la croissance cristalline, avec une action plus marquée pour le copolymère de plus forte masse.

En conclusion, plus la masse moléculaire est élevée, plus le copolymère élargit la zone morte de la vitesse de croissance en augmentant la concentration au sein de la solution.

#### 5.4.1.3. Influence de la concentration

Toutes ces expériences ont été réalisées avec le copolymère 40, 613 000 à 40% en AMPS de masse moléculaire moyenne en poids 613 400 g/mol.

A 45 bar et 400 rpm, les vitesses de consommation et les concentrations  $c_b$  associées figurent dans le tableau 5-7 :

Tableau 5-7

Performances des copolymères AA/AMPS à 45 bar et 400 rpm

Performances	$r$ (mol/mL/s)	$c_{ext}-c_b$ (mol/mL)	$c_b$ (mol/mL)
<i>eau</i>	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$4,27 \cdot 10^{-6}$	$8,245 \cdot 10^{-5}$
<b>0,15%</b>	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$4,67 \cdot 10^{-6}$	$8,206 \cdot 10^{-5}$
<b>0,3%</b>	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$3,55 \cdot 10^{-6}$	$8,318 \cdot 10^{-5}$
<b>0,5%</b>	-	-	-
<b>0,8%</b>	-	-	-

A partir de 0,5%, ce copolymère augmente fortement le temps de latence et la microfuite du débitmètre perturbe l'équilibre des pressions et la régulation en gaz. Il est donc impossible de mesurer la vitesse. Nous pouvons simplement dire que pour des concentrations de 0,15 et 0,3%, nous avons  $c_b > c_b(eau) > c_{eq}$ , il existe donc une zone morte d'autant plus large que la concentration augmente. L'additif a une action sur la croissance cristalline, avec une action plus marquée pour une concentration de 0,3%. Par ailleurs, pour des concentrations de 0,5 et 0,8%, même si nous ne pouvons pas la calculer à partir de la vitesse de consommation de gaz, la zone morte existe, puisqu'elle existe à des concentrations inférieures. Elle a une largeur  $[c_{eq}, c_b]$ , avec  $c_b$  très voisin de  $c_{ext}$ .

A 55 bar et 400 rpm, les vitesses de consommation et les concentrations  $c_b$  figurent dans le tableau 5-8 :

Tableau 5-8

Performances des copolymères AA/AMPS à 55 bar et 400 rpm

Performances	$r$ (mol/mL/s)	$c_{ext}-c_b$ (mol/mL)	$c_b$ (mol/mL)
<i>eau</i>	$4,26 \cdot 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$9,09 \cdot 10^{-5}$
<b>0,15%</b>	$4,10 \cdot 10^{-8}$	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$9,14 \cdot 10^{-5}$
<b>0,3%</b>	$3,25 \cdot 10^{-8}$	$9,27 \cdot 10^{-6}$	$9,38 \cdot 10^{-5}$
<b>0,5%</b>	$3,87 \cdot 10^{-8}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$9,20 \cdot 10^{-5}$
<b>0,8%</b>	$1,47 \cdot 10^{-8}$	$4,20 \cdot 10^{-6}$	$9,89 \cdot 10^{-5}$
<b>1%</b>	-	-	-

A partir de 1%, ce copolymère augmente fortement le temps de latence et la microfuite du débitmètre perturbe l'équilibre des pressions et la régulation en gaz. La mesure la vitesse à cette concentration devient impossible. Nous observons que pour des concentrations supérieures ou égales à 0,15%, le copolymère réduit la vitesse de consommation. Donc nous avons  $c_b > c_b(eau) > c_{eq}$ , et il existe une zone morte d'autant plus large que la concentration augmente. Ici encore, nous observons une action de l'additif sur la croissance cristalline, comme à 45 bar, l'inhibition est d'autant plus marquée que la concentration augmente. Le meilleur inhibiteur cinétique est le copolymère 40, 713 000 à 0,8% en masse de matière active. D'autre part, pour

une concentration en copolymère de 1%, même si nous ne pouvons pas calculer  $c_b$  à partir de la vitesse de consommation de gaz, la zone morte existe, puisqu'elle existe à des concentrations inférieures. Elle a une largeur  $[c_{eq}, c_b]$ , avec  $c_b$  très voisin de  $c_{ext}$ .

- **Détermination de la constante  $n_p$  pour les additifs :**

Pour les additifs pour lesquels nous avons pu calculer la concentration au sein de la solution à partir des mesures de vitesse de consommation gazeuse, nous traçons  $\ln(\frac{dN_p}{dt})$  en fonction de  $\ln(\frac{r}{k_L a})$  afin de déterminer la constante  $n_p$  (paragraphe 5.3.1). Nous utilisons pour cela les expériences conduites à 45 bar et 400 rpm et 55 bar et 400 rpm pour lesquelles il n'y a que de la germination primaire et de la croissance au temps initial. Les données permettant la détermination de  $n_p$  à 45 et 55 bar et 400 rpm figurent dans les tableaux 5-9 et 5-10.

Tableau 5-9

Détermination de  $n_p$  à 45 bar et 400 rpm

Echantillon	$r/k_L a$ (mol/mL)	$\frac{dN_p}{dt}$ (particules/mL/s)
50, 1 263 000 0,15%	$0,428 \cdot 10^{-5}$	16,6
40, 753 000 0,3%	$0,737 \cdot 10^{-5}$	555
40, 613 000 0,15%	$0,467 \cdot 10^{-5}$	359
40, 613 000 0,3%	$0,355 \cdot 10^{-5}$	236
25, 603 000 0,15%	$0,445 \cdot 10^{-5}$	382
80, 947 000 0,15%	$0,516 \cdot 10^{-5}$	466

Tableau 5-10

Détermination de  $n_p$  à 55 bar et 400 rpm

Echantillon	$r/k_L a$ (mol/mL)	$\frac{dN_p}{dt}$ (particules/mL/s)
50, 1 263 000 0,15%	$0,402 \cdot 10^{-5}$	119
40, 753 000 0,15%	$1,99 \cdot 10^{-5}$	1061
25, 603 000 0,15%	$2,01 \cdot 10^{-5}$	786
60, 769 000 0,15%	$2,11 \cdot 10^{-5}$	1426
40, 753 000 0,3%	$1,06 \cdot 10^{-5}$	260
40, 613 000 0,15%	$1,17 \cdot 10^{-5}$	313
40, 613 000 0,3%	$0,929 \cdot 10^{-5}$	257
40, 613 000 0,5%	$1,11 \cdot 10^{-5}$	301
40, 613 000 0,8%	$0,420 \cdot 10^{-5}$	172
50, 856 000 0,15%	$0,941 \cdot 10^{-5}$	416
50, 1 146 000 0,15%	$0,605 \cdot 10^{-5}$	85

La figure 5-5 montre la détermination de  $n_p$  pour les additifs figurant dans les tableaux ci-dessus.

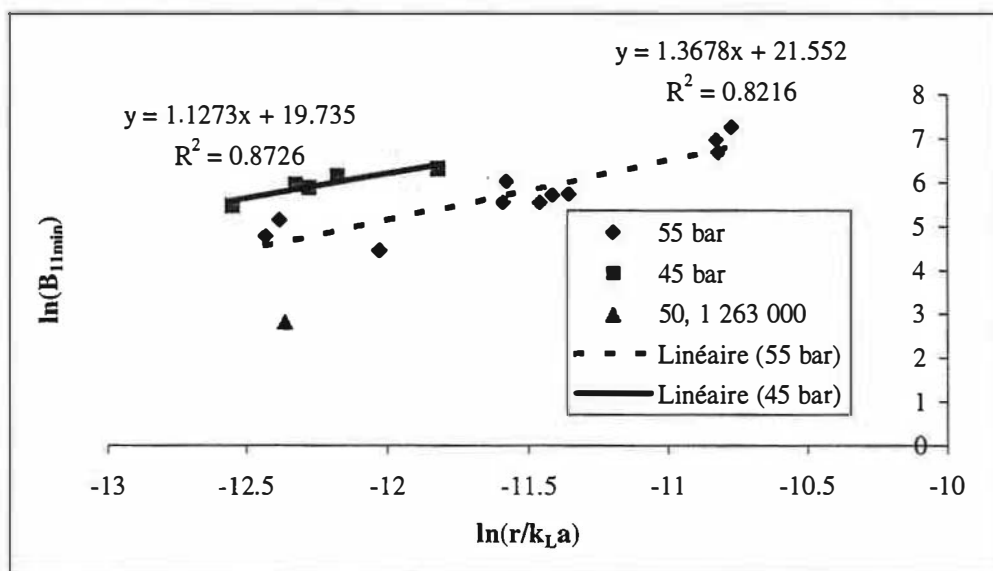


Figure 5-5

#### Détermination de la constante $n_p$

Nous retrouvons une valeur de  $n_p$  proche de 1 pour chacune des deux pressions. A 45 bar et 400 rpm, le point correspondant au copolymère 50, 1 263 000 à 50% en AMPS ne semble pas être aligné avec les points correspondant aux autres additifs. Or nous avons constaté d'après nos expériences que cet additif ralentissait fortement la germination primaire dans ces conditions expérimentales. Ceci est peut-être en relation avec son comportement particulier sur la figure 5-5.

#### 5.4.1.4. Conclusion

En conclusion, le copolymère globalement le plus efficace à différentes pressions et vitesses d'agitation est le 50, 1 263 000 contenant 50% en AMPS. Cet additif agit comme inhibiteur de cristallisation en ralentissant la croissance cristalline dans la mesure où il élargit la zone morte, c'est à dire l'intervalle de concentration pour lequel la vitesse de croissance est nulle.

A taux en AMPS constant, plus la masse moléculaire est élevée, plus le copolymère élargit la zone morte de la vitesse de croissance en augmentant la concentration dans le bulk.

En ce qui concerne l'influence de la concentration, nous observons que la concentration dans le bulk déduite des mesures de vitesse de consommation augmente avec la teneur en additif. Il existe donc une zone morte d'autant plus large que la concentration augmente. L'additif a donc une action sur la croissance cristalline, avec une action d'autant plus marquée que la concentration augmente.

#### 5.4.2. Application du modèle asymptotique

Nous avons vu au paragraphe 5.3.2. qu'en traçant la quantité d'hydrates formés et le diamètre moyen au cours du temps en échelle logarithmique, il est possible de déterminer leur évolution en fonction du temps et donc d'identifier la fragmentation ou la germination secondaire. Nous nous proposons d'étudier l'effet des additifs sur la germination secondaire et la fragmentation pour les expériences à 45 bar et 500 rpm et 55 bar et 400 rpm. Nous avons exclu du calcul des pentes les premières minutes de la réaction où les points sont très dispersés et rendent le calcul difficile. La détermination des pentes ne peut cependant pas toujours se faire

avec précision, en raison notamment du nombre réduit de points dans certaines expériences. Ce paragraphe présente une première tentative d'exploitation des résultats par ce biais.

#### 5.4.2.1. Influence du taux en AMPS

Nous avons utilisé différents copolymères avec des taux en AMPS allant de 25 à 80% avec des masses moléculaires moyennes en poids allant de 603 000 à 1 263 000 g/mol.

Les valeurs de  $\frac{d \ln N_p}{d \ln t}$  et de  $\frac{d \ln \bar{D}}{d \ln t}$  à 55 bar et 400 rpm sont donnés dans le tableau 5-

11.

Tableau 5-11

55 bar et 400 rpm

Echantillon Taux en AMPS	Pente de $\ln(N_p)$ vs $\ln t$	Pente de $\ln(\bar{D})$ vs $\ln t$
<i>eau</i>	0,579	-0,0846
<b>25, 603 000</b> <b>25% AMPS</b>	2,273	-0,119
<b>40, 753 000</b> <b>40% AMPS</b>	1,85	-0,404
<b>50, 1 263 000</b> <b>50% AMPS</b>	1,07	-0,0603
<b>60, 769 000</b> <b>60% AMPS</b>	1,28	-0,0784
<b>80, 947 000</b> <b>80% AMPS</b>	1,70	-0,170

Nous avons pour le copolymère à 25% en AMPS (25, 603 000) :

- $\frac{d \ln N_p}{d \ln t} = 2,273$ , valeur voisine de  $5/2$
- $\frac{d \ln \bar{D}}{d \ln t} = -0,119$ , valeur assez voisine de  $-1/2$

Avec ce copolymère, il semblerait que la fragmentation soit prépondérante sur la germination secondaire.

Nous avons pour le copolymère à 40% en AMPS (40, 753 000) :

- $\frac{d \ln N_p}{d \ln t} = 1,85$ , valeur assez voisine de  $5/2$
- $\frac{d \ln \bar{D}}{d \ln t} = -0,404$ , valeur voisine de  $-1/2$

Avec ce copolymère, il semblerait aussi que la fragmentation soit prépondérante sur la germination secondaire.



Pour les autres copolymères, nous n'avons pas simultanément  $\frac{d \ln N_p}{d \ln t}$  voisin de 5/2 et  $\frac{d \ln \bar{D}}{d \ln t}$  voisin de -1/2, donc la fragmentation n'est pas majoritaire. En revanche, nous avons pu déterminer les valeurs de m/p caractéristiques de la germination secondaire :

Pour le copolymère à 50% en AMPS, très efficace pour limiter la quantité d'hydrates formés, m/p est voisin de 0,9 (avec les deux estimations, nous avons trouvé 0,931 et 0,829).

Pour les copolymères à 60 (resp 80) % en AMPS, qui augmentent la quantité d'hydrates formés, m/p est voisin de 0,7 (resp 0,5).

La figure 5-6 dresse un bilan de ces différentes observations.

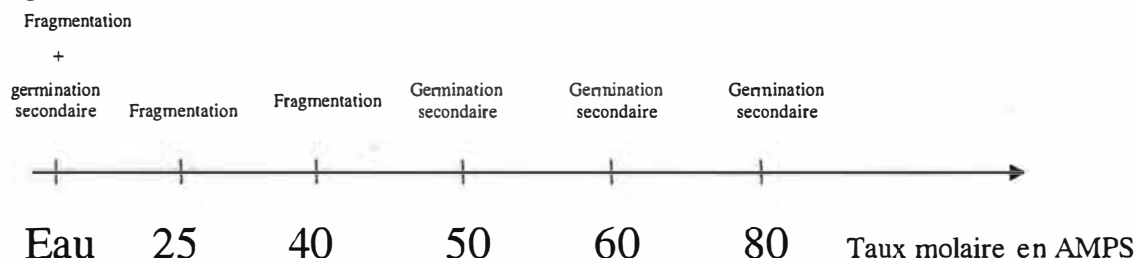


Figure 5-6

#### Bilan

Il semble que suivant le taux en AMPS, le mécanisme de génération des particules prépondérant change et passe de la fragmentation à la germination secondaire. Les changements de composition peuvent en effet modifier les propriétés d'ancrage des macromolécules. L'adsorption des molécules d'additif se fait par les groupements AMPS. Nous pouvons émettre l'hypothèse que, pour un taux molaire en AMPS inférieur à 40%, la molécule ne dispose pas de suffisamment de points d'ancrage sur le cristal et ne peut donc limiter sa fragmentation. Nous observons ainsi que le copolymère ne ralentit pas la formation des hydrates. Pour un taux molaire en AMPS de 50%, nous obtenons un maximum d'efficacité du copolymère qui peut être relié à un optimum de l'adsorption sur le cristal d'hydrate. Par contre, à partir de 60% en AMPS, nous observons une baisse d'efficacité du copolymère et ceci bien que le mécanisme de génération de nouvelles particules semble rester le même.

Outre le taux en AMPS, d'autres grandeurs liées à la macromolécule ou à son interaction avec le cristal doivent donc être prises en compte pour comprendre les mécanismes d'inhibition des cristaux d'hydrates (la solvation et la conformation du polymère en solution, la viscosité qu'il induit, les dynamiques d'adsorption des polymères sur les cristaux...).

Les valeurs de  $\frac{d \ln N_p}{d \ln t}$  et de  $\frac{d \ln \bar{D}}{d \ln t}$  à 45 bar et 500 rpm figurent dans le tableau 5-12.

Tableau 5-12

45 bar et 500 rpm

Echantillon Taux en AMPS	Pente de $\ln(N_p)$ vs $\ln t$	Pente de $\ln(\bar{D})$ vs $\ln t$
<i>eau</i>	0,821	-0,069
<b>40, 753 000</b> <b>40% AMPS</b>	1,63	-0,217
<b>50, 1 263 000</b> <b>50% AMPS</b>	0,605	-0,0537

Nous n'avons pas simultanément  $\frac{d \ln N_p}{d \ln t}$  voisin de 5/2 et  $\frac{d \ln \bar{D}}{d \ln t}$  voisin de -1/2, donc la fragmentation n'est pas majoritaire. Il se pourrait donc qu'il s'agisse de germination secondaire caractérisée par

- m/p voisin de 0,5 (0,479 et 0,465) pour le copolymère à 40% en AMPS qui ne limite pas la quantité d'hydrates formés par rapport à l'eau.
- m/p voisin de 1 (1,45 et 1,05) pour le copolymère à 50% en AMPS qui forme plus de particules que l'eau. Nous rappelons qu'un rapport m/p voisin de 1 ne permet pas de trancher entre de la germination primaire ou bien entre de la germination secondaire pure.

En conclusion, il semblerait que nous ayons mis en évidence de la germination secondaire dans le cas du copolymère à 40% en AMPS à 45 bar et 500 rpm. Par contre nous ne pouvons pas conclure pour le copolymère à 50% en AMPS entre de la germination primaire ou de la germination secondaire.

A 55 bar et 400 rpm, nous avons mis en évidence de la fragmentation avec le copolymère à 40% en AMPS. Quand la vitesse d'agitation passe de 400 à 500 rpm, nous nous attendons à retrouver de la fragmentation. Cependant, à 45 bar et 500 rpm, ce copolymère semble induire plutôt de la germination secondaire. On s'attendrait plutôt à trouver de la fragmentation à 45 bar et 500 rpm (force motrice modérée, agitation forte) et de la germination secondaire à 55 bar et 400 rpm (force motrice élevée, agitation modérée). Il semble donc que ces résultats présentent des incohérences.

#### 5.4.2.2. Influence de la masse moléculaire moyenne

Nous avons utilisé des copolymères à 50% en AMPS avec des masses moléculaires moyennes en poids allant de 567 800 à 1 146 000 g/mol.

Les valeurs de  $\frac{d \ln N_p}{d \ln t}$  et de  $\frac{d \ln \bar{D}}{d \ln t}$  à 55 bar et 400 rpm sont donnés dans le tableau 5-

13.

Tableau 5-13

55 bar et 400 rpm

Echantillon ( $\bar{M}_p$ g/mol)	Pente de $\ln(N_p)$ vs $\ln t$	Pente de $\ln(\bar{D})$ vs $\ln t$
<i>eau</i>	0,579	-0,0846
<b>50, 568 000</b> (567 800)	1,21	-0,108
<b>50, 727 000</b> (726 600)	0,723	-0,0419
<b>50, 856 000</b> (856 300)	1,51	-0,0949
<b>50, 1 146 000</b> (1 146 000)	1,50	-0,108

Nous n'avons pas simultanément  $\frac{d \ln N_p}{d \ln t}$  voisin de 5/2 et  $\frac{d \ln \bar{D}}{d \ln t}$  voisin de -1/2, donc la fragmentation n'est pas majoritaire. Il se pourrait donc qu'il s'agisse de germination secondaire caractérisée par un rapport m/p compris entre 0,5 et 1. Cependant, les valeurs de m/p calculées à partir du nombre de particules et du diamètre moyen ne sont pas reproductibles entre elles, elles sont donc à considérer avec prudence. Pour ces résultats, il est difficile d'isoler un processus plutôt qu'un autre.

#### 5.4.2.3. Influence de la concentration

Toutes ces expériences ont été réalisées avec le copolymère 40, 613 000 à 40% en AMPS de masse moléculaire moyenne en poids 613 400 g/mol.

Les valeurs de  $\frac{d \ln N_p}{d \ln t}$  et de  $\frac{d \ln \bar{D}}{d \ln t}$  à 55 bar et 400 rpm sont donnés dans le tableau 5-14.

Tableau 5-14

55 bar et 400 rpm

Concentration	Pente de $\ln(N_p)$ vs $\ln t$	Pente de $\ln(\bar{D})$ vs $\ln t$
<i>eau</i>	0,579	-0,0846
<b>0,15%</b>	2,05	-0,457
<b>0,3%</b>	1,22	-0,077
<b>0,5%</b>	2,41	-0,585
<b>0,8%</b>	1,71	-0,387
<b>1%</b>	0,998	-0,089

Nous rappelons que dans ces conditions, ce copolymère ne limite la quantité d'hydrates formés qu'à partir de 0,8%.

Pour les concentrations de 0,15 et 0,5% qui présentent une explosion du nombre de particules, nous avons :

- $\frac{d \ln N_p}{d \ln t}$  voisin de  $5/2$
- $\frac{d \ln \overline{D}}{d \ln t}$  voisin de  $-1/2$

Donc il se pourrait que la fragmentation soit prépondérante.

Ce n'est pas le cas pour le copolymère à 0,3% qui forme autant de particules que l'eau pure, nous avons pu calculer un rapport m/p caractéristique de la germination secondaire proche de 0,8. Cette différence de comportement par rapport à des concentrations de 0,15 et 0,5% peut être reliée à l'évolution du nombre de particules. Dans le cas de la concentration à 0,3%, le nombre de particules augmente un peu moins vite qu'à 0,15 et 0,5%. Mais des imprécisions dans le calcul ne sont pas pour autant à négliger.

Pendant la première moitié de la formation, le copolymère à 0,8% limite le nombre de particules, puis perd de son efficacité. Pour cet additif, nous ne pouvons pas conclure entre fragmentation et germination secondaire (nous obtenons des valeurs de m/p de 0,041 et -0,107), il se pourrait donc que ces deux phénomènes coexistent.

Pour le copolymère à 1%, qui forme un nombre de particules plus faible qui augmente lentement, nous obtenons un rapport m/p proche de 1 (1,00 et 0,745). La figure 5-7 dresse un bilan de ces observations.

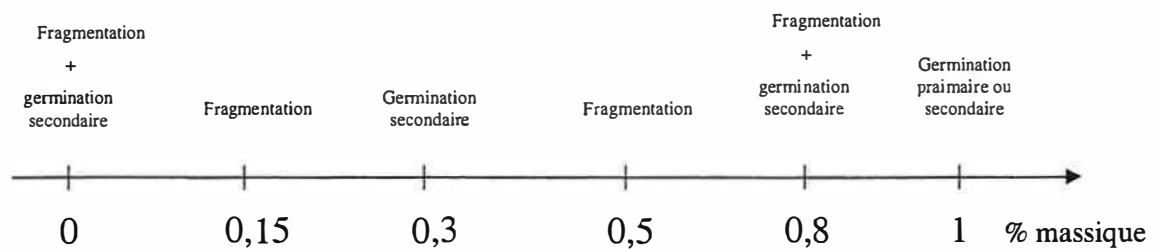


Figure 5-7

#### Bilan

Il est très peu probable qu'il existe en réalité une telle alternance entre fragmentation et germination secondaire en fonction de la concentration. Il faut sans doute tenir compte des imprécisions de nos calculs.

#### 5.4.2.4. Conclusion

En ce qui concerne l'influence du taux en AMPS, à 55 bar et 400 rpm, il semblerait que nous ayons mis en évidence de la fragmentation prépondérante dans le cas du copolymère à 25% en AMPS pour expliquer ses mauvaises performances. Dans le cas du copolymère comportant 40% en AMPS qui limite le nombre de particules jusqu'à un certain point, il semble aussi que la fragmentation soit prépondérante. Mais pour les autres additifs, qu'ils soient dits efficaces (copolymère à 50% en AMPS) ou non (copolymères à 60 et 80% en AMPS), la germination secondaire paraît être prépondérante. Le taux en AMPS n'est pas la seule grandeur à prendre en compte. A 45 bar et 500 rpm, il semblerait que nous ayons mis en évidence de la germination secondaire dans le cas du copolymère à 40% en AMPS mais nous ne pouvons pas conclure pour le copolymère à 50% en AMPS entre de la germination primaire ou de la germination secondaire.

Pour des copolymères de masse moléculaire moyenne variable comportant 50% en AMPS, nous n'avons pas réussi à dissocier la fragmentation de la germination secondaire.

En ce qui concerne l'effet de la concentration, les mauvaises performances des copolymères à 0,15 et 0,5% qui présentent une croissance explosive du nombre de particules, pourraient s'expliquer par de la fragmentation. Pour le copolymère à 0,3% qui forme autant de particules que le blanc, nous avons pu calculer un rapport m/p caractéristique de la germination secondaire proche de 0,8.

Pour le copolymère à 0,8% qui limite pendant 20 min l'explosion du nombre de particules, nous ne pouvons pas conclure entre fragmentation et germination secondaire, il se pourrait donc que ces deux phénomènes coexistent.

Pour le copolymère à 1% pour lequel l'augmentation de la quantité d'hydrates formés est modérée, nous avons déterminé un rapport m/p proche de 1 (1,00 et 0,745). Cependant, une telle valeur ne permet pas de conclure entre de la germination primaire ou bien entre de la germination secondaire pure.

Ce paragraphe présentait les premiers résultats de l'évolution de la granulométrie des particules en terme de fragmentation ou de germination secondaire. Bien que certains enseignements peuvent en être déduits, un certain nombre d'incohérences ont été notées. Il sera nécessaire de reprendre certaines expérimentations judicieusement choisies et d'en examiner minutieusement les résultats.





<b>6. UNE FORMULATION À BASE DE COPOLYMÈRE AA/AMPS .....</b>	<b>142</b>
6.1. COPOLYMÈRES AA/AMPS EN RÉACTEUR CINÉTIQUE .....	143
6.1.1. <i>Milieu eau pure</i> .....	144
6.1.2. <i>Milieu eau-condensat</i> .....	144
6.2. FORMULATION À PARTIR DE COPOLYMÈRES AA/AMPS .....	145
6.2.1. <i>Validation de la formulation en réacteur cinétique</i> .....	146
6.2.2. <i>Test de la formulation sur l'hydrate de méthane en réacteur turbidimétrique</i> .....	148
6.3. CONCLUSION.....	154





## **6. UNE FORMULATION A BASE DE COPOLYMERE AA/AMPS**

Une présélection effectuée sur les hydrates de THF a permis de mettre en évidence les propriétés inhibitrices de la famille de copolymères AA/AMPS.

Dans une première étape, nous avons cherché à optimiser les caractéristiques de ces copolymères dans des conditions réelles, mais avec un système simple constitué d'eau et de méthane. Ce travail de thèse présenté dans le chapitre précédent s'inscrit dans cette optique et a pour but la compréhension des mécanismes d'inhibition cinétique pour une meilleure optimisation des additifs. Ici, dans une approche plus appliquée, nous avons réalisé des tests cinétiques dans des conditions voisines de la réalité : la pression est maintenue constante et le système est refroidi de façon à entrer dans la zone de formation des hydrates.

Dans une seconde étape, nous nous sommes rapprochés encore plus de la réalité industrielle en rajoutant au système eau/gaz une phase hydrocarbure.

Nous avons choisi d'élaborer une formulation à base de copolymères AA/AMPS sur le modèle d'une formulation commerciale. Cette formulation est testée dans un réacteur cinétique qui simule la réalité avec ou sans une phase hydrocarbure.

Pour comprendre les mécanismes d'action de cette formulation, nous sommes enfin revenus au système d'étude eau/méthane et au réacteur turbidimétrique.

## 6.1. Copolymères AA/AMPS en réacteur cinétique

Nous avons réalisé des tests en réacteur cinétique. Ce réacteur est identique à celui que nous avons utilisé jusqu'à présent à ceci près qu'il ne possède pas de dispositif d'analyse turbidimétrique. Ce réacteur est dédié à la recherche appliquée.

### • PROTOCOLE OPERATOIRE

L'additif (0,3% en masse de matière active) est mis en solution dans 800 mL d'eau ultrapure de résistivité 18,2 M $\Omega$ .cm, puis nous ajoutons 1% en masse de sable de Fontainebleau pour favoriser la formation des hydrates. Le réacteur est rempli de méthane (référence G20 Air Liquide), la vitesse d'agitation est fixée à 600 rpm et la solution est amenée à 15°C par un cryostat. Lorsqu'elle atteint cette température, le cryostat applique une rampe de température toujours identique. Il descend de 15 à -5°C en 2 heures. L'apparition des hydrates est caractérisée par un pic de température et une augmentation de la consommation de gaz (figure 6-1).

### • GRANDEURS MESUREES

Nous mesurons différentes grandeurs macroscopiques qui rendent compte des différents processus élémentaires de cristallisation.

Ces grandeurs sont :

- la température de formation des hydrates,
- la consommation de gaz à la formation des hydrates  $n_0$ , c'est à dire la quantité de gaz solubilisée à partir du moment où la descente en température est amorcée jusqu'à la formation des hydrates,
- la vitesse de consommation gazeuse aux premiers instants de la cristallisation, cette grandeur rend compte de la vitesse de croissance des cristaux,
- la consommation de gaz au cours des 20 premières minutes de cristallisation ( $n_{20}-n_0$ ),
- la consommation de gaz après 75 min, c'est à dire la quantité de gaz qui a servi à faire des hydrates pendant les 75 premières minutes de la réaction ( $n_{75}-n_0$ ).

Les évolutions de la température et de la consommation de gaz au cours du temps sont représentées sur la figure 6-1.

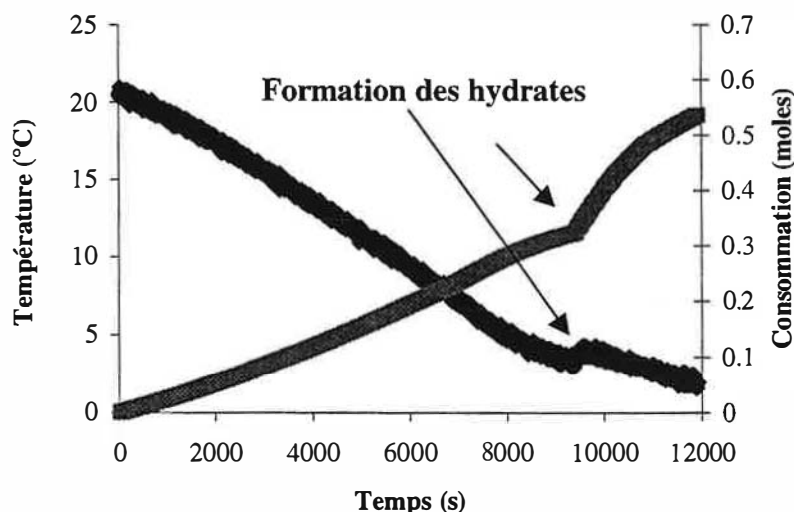


Figure 6-1

*Evolution de la température et de la consommation au cours du temps*

### 6.1.1. Milieu eau pure

Nous mesurons les performances d'un additif en milieu eau pure sans condensat.

Nous présentons les résultats pour un copolymère à 40% AMPS (40, 753 000) dans le tableau 6-1 :

Tableau 6-1

*Copolymère à 40% en AMPS en réacteur cinétique, milieu eau pure*

Echantillon	Température de formation des hydrates* (°C)	$n_0$ (mole)	$n_{20}-n_0$ (mole)	$n_{75}-n_0$ (mole)	Vitesse initiale de consommation gazeuse (mol/h)
Blanc	7,1	0,266	0,567	0,951	2,17
40, 753 000 0,3%	4,1	0,333	0,195	0,374	1,76

\* : Résultat sur une moyenne de trois essais

Ce copolymère permet d'abaisser la température de formation des hydrates de 3°C par rapport au blanc. Les hydrates se forment donc au bout d'un temps plus long au fur et à mesure que le système est refroidi. La vitesse de formation des cristaux est ralentie par le copolymère : 1,76 mol/h au lieu de 2,17 pour le blanc. Les consommations de gaz sont également trois fois inférieures à celles du blanc. L'additif retarde la formation des hydrates puisque les cristaux apparaissent à une force motrice plus grande que pour le blanc et il ralentit leur croissance. L'additif diminue donc globalement la formation des hydrates en limitant les phénomènes de cristallisation.

En conclusion, ce copolymère testé en réacteur cinétique présente de bonnes performances en milieu eau pure.

### 6.1.2. Milieu eau-condensat

Dans la réalité industrielle, la formation des hydrates se fait généralement en présence d'une phase hydrocarbure. Dans ce cas, les conditions de formation des hydrates sont modifiées. Dans le système eau-gaz, les hydrates se forment à l'interface gaz/liquide, tandis que dans le système eau/condensat/gaz, ils se forment à l'interface eau/condensat. Ceci est dû d'une part au fait que la phase hydrocarbure est moins dense que l'eau (l'hydrocarbure se retrouve donc entre l'eau et la phase gazeuse) et d'autre part à la grande solubilité du gaz dans l'hydrocarbure, le condensat constituant ainsi un véritable « réservoir » de gaz.

Pour les tests en réacteur cinétique, nous utilisons un mélange phase aqueuse (30% en volume) et condensat (70% en volume). Nous avons choisi comme condensat modèle le condensat du champ d'East Frigg en mer du Nord. Un condensat est un pétrole très léger. Il contient très majoritairement des composés comportant moins de 20 atomes de carbone.

L'additif (à 0,3% en matière active) est mis en solution dans 240 mL d'eau ultrapure. Puis nous ajoutons 560 mL de condensat et enfin 2% en masse de sable de Fontainebleau pour activer la germination des hydrates. La procédure est ensuite identique à celle utilisée pour une phase aqueuse seule.

Le tableau 6-2 compare les résultats obtenus pour le blanc et le copolymère à 40% en AMPS 40, 753 000 :

Tableau 6-2

Copolymère à 40% en AMPS en réacteur cinétique, milieu eau/condensat

Echantillon	Température de formation des hydrates* (°C)	$n_0$ (mole)	$n_{20}-n_0$ (mole)	$n_{75}-n_0$ (mole)	Vitesse initiale de consommation gazeuse (mol/h)
Blanc	6,5	0,264	0,119	0,328	1,84
40, 753 000 0,3%	6,7	0,296	0,096	0,227	2,07

\* : Résultat sur une moyenne de trois essais

Le copolymère n'a aucun effet sur la température de formation des hydrates et augmente même leur vitesse initiale de formation. Les consommations en gaz après 20 et 75 minutes sont un peu inférieures au cas du blanc. Le copolymère devient inefficace en présence de condensat.

De manière générale, les copolymères AA/AMPS présentent de bons résultats en milieu eau/méthane, mais perdent de leur efficacité en présence de condensat. Pour l'expliquer, nous pouvons émettre l'hypothèse suivante : ces copolymères strictement hydrosolubles restent au cœur de la phase aqueuse continue au lieu de se placer à l'interface eau/hydrocarbure où a justement lieu la formation des hydrates. De ce fait, ils ne peuvent plus avoir d'action sur les cristaux.

## 6.2. Formulation à partir de copolymères AA/AMPS

Suite à ces résultats, nous avons choisi d'évaluer les performances de copolymères AA/AMPS dans la formulation modèle du THI. Cet additif est commercialisé sous forme d'un mélange hydroalcoolique contenant 8,8% en masse de matière active (un ou plusieurs polymères comprenant des cycles lactame en chaîne latérale). Dans ce mélange contenant 8,8% de matière active, la fiche technique mentionne également la présence de :

- de 8 à 12% en masse de 2-butoxyéthanol,
- de 5 à 7% en masse d'éthanol,
- de 3 à 8% en masse d'isopropanol,
- du bromure de tétrabutylammonium.

Le bromure de tétrabutylammonium (TBAB) a pour formule (figure 6-2) :

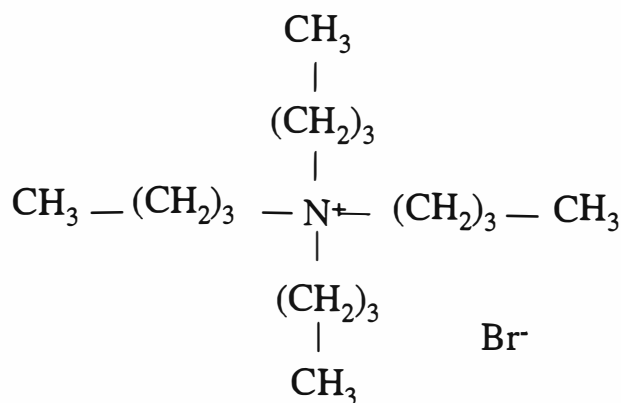


Figure 6-2

*Formule chimique du bromure de tétrabutylammonium*

Une formulation similaire a été élaborée en remplaçant les polymères présents dans le THI par un copolymère AA/AMPS.

Le mélange suivant a été réalisé :

- copolymère AA/AMPS à 0,3% en masse de matière active,
- TBAB à 0,54% en masse de matière active,
- mélange d'alcools à 0,84% en masse de matière active.

Ce mélange d'alcools dans l'eau est constitué de 12% en masse de 2-butoxyéthanol, 8% en masse d'isopropanol, 7% en masse d'éthanol et 73% en masse d'eau. Les 0,84% d'alcools présents dans la formulation correspondent à la quantité d'alcools ajoutés lorsque le THI est testé à 0,3% en masse de matière active.

### 6.2.1. Validation de la formulation en réacteur cinétique

Cette formulation a été testée en réacteur cinétique, en milieu eau/condensat. Les résultats comparant les performances de la formulation à ceux du blanc sont donnés par le tableau 6-3. A titre de comparaison, nous avons également présenté ceux obtenus pour le THI à la même concentration.

Tableau 6-3

Formulation en réacteur cinétique, milieu eau/condensat

Echantillon	Température de formation des hydrates* (°C)	$n_0$ (mole)	$n_{20}-n_0$ (mole)	$n_{75}-n_0$ (mole)	Vitesse initiale de consommation de gaz (mol/h)
THI	1,9	0,476	0,096	0,191	2,10
Blanc	6,5	0,264	0,119	0,328	1,84
40, 753 000 0,3% TBAB 0,54% Mélange d'alcools 0,84%	2,8	0,435	0,082	0,174	1,33

\* : Résultat sur une moyenne de trois essais

Le THI abaisse fortement la température de formation des hydrates mais n'agit pas sur la vitesse initiale de consommation gazeuse. Dans les premiers instants, la vitesse de consommation de gaz est plus rapide que sans additif. Cela peut s'expliquer par le fait que la force motrice est plus élevée (température de formation plus basse). Le THI réduit la consommation de gaz après 20 et 75 minutes de cristallisation. Il diminue donc globalement la quantité d'hydrates formés.

La formulation contenant le copolymère AA/AMPS abaisse également la température de formation des hydrates, mais cette dernière reste supérieure à celle du THI (2,8°C au lieu de 1,9°C pour le THI). Par contre, elle réduit la vitesse initiale de consommation de gaz par rapport au THI et par rapport au blanc. Donc, une fois les premiers cristaux apparus, ils croissent moins rapidement que pour le blanc. En outre, la formulation montre les meilleures performances quant à la réduction des consommations cumulées de gaz après 20 et 75 minutes de cristallisation. Elle permet donc de limiter la quantité d'hydrates formés en agissant sur les processus élémentaires de cristallisation et notamment sur la croissance des hydrates.

Ainsi, cette formulation à base de copolymère AA/AMPS présente des performances remarquables en réacteur cinétique en présence de condensat. Il semblerait donc qu'elle permette de maintenir le copolymère à l'interface eau/condensat où a lieu la formation d'hydrates pour qu'il joue son rôle d'inhibiteur de cristallisation.

Des mesures de tension interfaciale entre la phase aqueuse et le condensat  $\gamma_{EC}$  ont été réalisées en l'absence et en présence d'additif. Ces mesures ont montré que le copolymère seul n'avait pas d'effet sur  $\gamma_{EC}$  ( $\gamma_{EC} = 36,9$  mN/m au lieu de 37,9 mN/m pour l'eau pure). Des mesures de  $\gamma_{EC}$  à différentes concentrations en TBAB montrent clairement que malgré sa structure en étoile, ce composé possède des propriétés tensioactives non négligeables. A la concentration de 0,54 % en masse, le TBAB a peu d'influence sur la tension interfaciale ( $\gamma_{EC} = 35,5$  mN/m). Ceci indique que nous sommes loin de la concentration micellaire critique et que l'interface n'est pas saturée. Par contre, le mélange tensioactif/polymère abaisse la tension interfaciale ( $\gamma_{EC} = 26,5$  mN/m). Ceci montre que des complexes polymère/tensioactif se forment et se placent à l'interface.

L'ajout du mélange d'alcools à 0,84 % dans la solution de polymère abaisse significativement la tension interfaciale eau/condensat à 28,9 mN/m. La tension interfaciale est plus faible que celle mesurée en présence de polymère seul (36,9 mN/m). Ce résultat peut être interprété comme une diminution de la qualité de solvation du polymère dans la phase aqueuse qui amène le polymère à l'interface. Cependant, la solution polymère + TBAB + mélange d'alcools a une tension interfaciale identique à celle du mélange polymère + TBAB (respectivement 26,4 et 26,5 mN/m). Ceci semble indiquer que ce sont les interactions ou les complexes polymère/TBAB qui gouvernent la tension interfaciale et pas les alcools.

### **6.2.2. Test de la formulation sur l'hydrate de méthane en réacteur turbidimétrique**

Suite à ces bons résultats en réacteur cinétique, il nous a paru intéressant de revenir au système simple eau/gaz et d'étudier si la formulation avait un effet inhibiteur d'hydrates différent de celui du polymère utilisé seul.

Nous avons donc testé cette formulation en réacteur turbidimétrique sur l'hydrate de méthane en milieu eau pure avec le protocole optimisé en seconde formation. Nous nous proposons d'observer son effet sur les caractéristiques granulométriques de la suspension de cristaux afin de vérifier si cette formulation induit des changements soit au niveau des limites d'efficacité totale de l'additif (pas d'hydrates), soit au niveau de l'évolution granulométrique des cristaux, soit les deux.

Pour cela, chaque élément de la formulation est testé séparément, puis les composants sont testés deux à deux et enfin la formulation globale est testée.

Le copolymère 40, 753 000 à 0,3% en masse de matière active est un bon inhibiteur cinétique à faible force motrice (35 bar et 400 rpm) dans la mesure où il multiplie par quatre le temps de latence et forme moins de particules que le blanc. Nous avons choisi de tester ce polymère à plus forte force motrice, dans des conditions plus sévères où il n'est plus performant seul pour mettre en évidence une éventuelle efficacité accrue de la formulation.

Nous avons étudié l'influence des composantes de la formulation sur la cristallisation d'hydrate de méthane en seconde formation à 45 bar et 400 rpm. Les résultats concernant le temps de latence et la vitesse de consommation de gaz sont donnés dans le tableau 6-4.





Tableau 6-4

*Performances d'une formulation sur le temps de latence et la vitesse de consommation en gaz*

Produits	Temps de latence* (min)	Vitesse de consommation du gaz (mol/mL/s)
eau	3,3 (0,89)	$2,2 \cdot 10^{-8}$
(40, 753 000) 0,3 %	2,3 (1,53)	$3,8 \cdot 10^{-8}$
TBAB 0,54 %	ND	$6,0 \cdot 10^{-8}$
Mélange d'alcools 0,84 %	14,5 (0,71)	$2,7 \cdot 10^{-8}$
TBAB 0,54 % Mélange d'alcools 0,84 %	ND	$2,6 \cdot 10^{-8}$
(40, 753 000) 0,3 % Mélange d'alcools 0,84 %	20 1 essai	ND
(40, 753 000) 0,3 % TBAB 0,54 %	66 1 essai	ND
(40, 753 000) 0,3 % TBAB 0,54 % Mélange d'alcools 0,84 %	ND	ND

\* : Sauf indication, les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes sur au moins trois essais et les écart—types sont donnés entre parenthèses.

Le copolymère 40, 753 000 seul n'a pas d'action sur le temps de latence et accélère la formation des hydrates.

Le mélange hydroalcoolique prolonge le temps de latence et donne une vitesse de consommation de gaz légèrement supérieure à celle de l'eau pure.

Le couplage polymère-mélange hydroalcoolique permet d'obtenir un temps de latence de 20 minutes. Ses deux composantes (copolymère + solution hydroalcoolique) ont une efficacité plus marquée sur le temps de latence. Nous mettons ainsi en évidence un effet coopératif complexe, du peut-être à la qualité du solvant du copolymère. Nous pouvons supposer que les chaînes de copolymère en eau pure sont parfaitement expansées, c'est à dire que le polymère est en bon solvant, et que les macromolécules ont plus tendance à rester en solution qu'à s'adsorber à la surface des cristaux. Par contre, dans le mélange d'alcools, le copolymère est en moins bon

solvant et vient plus facilement s'adsorber à la surface des cristaux pour jouer son rôle d'inhibiteur cinétique.

Le TBAB à 0,54% en masse de matière active présente un comportement radicalement différent de tous les composés étudiés jusqu'à présent.

Nous utilisons le protocole optimisé et, lors de la dissociation, nous observons que la solution mousse beaucoup. En effet, le milieu est rempli de petites bulles qui induisent une turbidité importante. Ces bulles disparaissent au bout d'un temps très long (2 heures environ), les hydrates sont complètement dissociés et la 2<sup>o</sup> formation est analogue à une 1<sup>o</sup> formation. Il nous est impossible d'appliquer le protocole opératoire optimisé (1<sup>o</sup> formation brutale, dissociation, surdissociation et 2<sup>o</sup> formation).

D'autre part, le TBAB consomme tellement de gaz qu'il rétablit l'équilibre des pressions (cf paragraphe 3.1.3.4.1.) et la régulation de pression peut alors se faire, ce qui nous a permis de mesurer une vitesse de consommation. Nous observons que la vitesse de consommation en gaz est supérieure à celle du blanc. Nous y reviendrons dans un paragraphe ultérieur consacré à la compréhension de l'effet du TBAB.

De plus, en première et seconde formation, le TBAB forme des particules translucides qui se collent aux parois de la cuve ou qui restent en suspension. La densité de ces particules doit donc être voisine de celle de l'eau. Ces particules visibles à l'œil nu ont un indice de réfraction extrêmement proche de celui de l'eau, ils ne ressemblent pas du tout aux hydrates de méthane que nous avons observés précédemment. La sonde ne les détecte à toutes les longueurs d'onde que longtemps après leur formation (plus de 1h30 après) et ne voit sans doute pas toutes les particules, sa fenêtre de mesure étant comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ . La figure 6-3 illustre la différence des évolutions des turbidités au cours du temps :

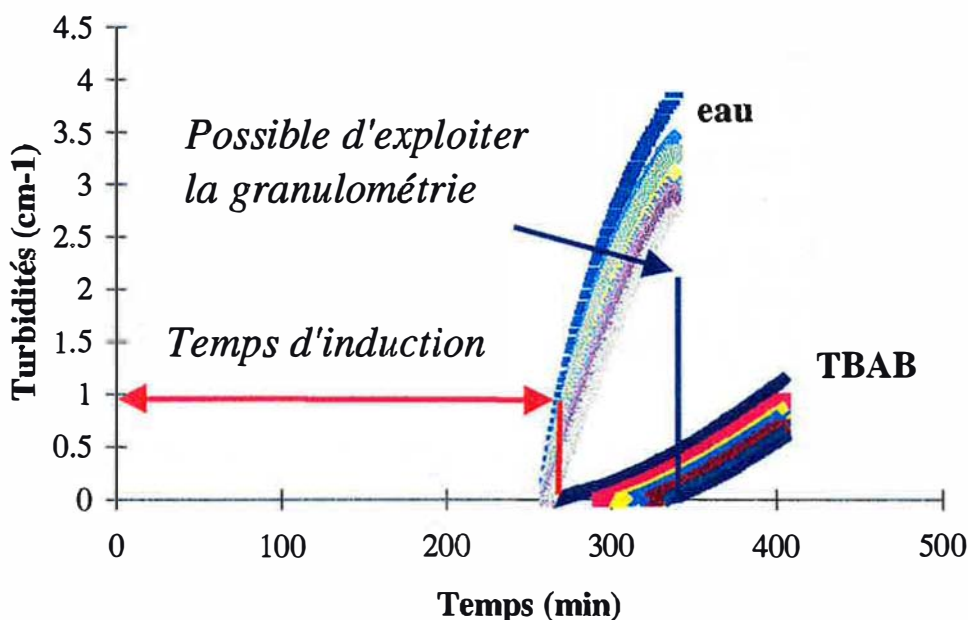


Figure 6-3

*Evolution des turbidités pour l'eau et le TBAB*

Il est donc impossible de faire un calcul turbidimétrique, les mesures de granulométrie sont complètement faussées.

Le TBAB 0,54% + mélange d'alcools 0,84%, donne la même vitesse de consommation de gaz que le blanc, tout comme le mélange d'alcools seul. Ainsi, le fait d'ajouter le mélange d'alcools au TBAB modifie la consommation gazeuse. Nous observons que la turbidité augmente très lentement en seconde formation. Les hydrates sont détectés au bout de 66 min aux faibles longueurs d'onde. Les turbidités à toutes les longueurs d'ondes deviennent toutes positives au bout d'un temps très long (1h30), c'est un comportement analogue à celui que nous avons montré sur la figure 6-3. Nous observons à l'œil nu des particules translucides comme dans le cas du TBAB seul. Pour les mêmes raisons que précédemment, nous ne pouvons pas faire de calcul granulométrique.

Pour le TBAB 0,54% mélangé au copolymère 40, 753 000, la dissociation est difficile et longue, le mélange ayant tendance à mousser. Il n'est donc pas possible d'appliquer le protocole opératoire optimisé comme chaque fois qu'intervient le TBAB. Comme pour le TBAB seul ou le TBAB+mélange hydroalcoolique, nous observons des particules translucides et les turbidités à toutes les longueurs d'onde ne deviennent positives qu'après 1h20 de cristallisation.

Avec la formulation complète, des problèmes de mousse en dissociation rendent impossible la détermination d'un temps de surdissociation fiable et l'application du protocole opératoire optimisé. Nous observons les mêmes particules translucides que la sonde a du mal à détecter. Nous ne pouvons donc pas faire de granulométrie. Ainsi, la formulation semble ralentir la croissance des hydrates, le milieu étant peu turbide et la nature même des cristaux semble modifiée puisque leur indice de réfraction est très proche de celui de l'eau.

Ces essais mettent en évidence des interactions complexes entre les différents constituants qu'il est difficile d'expliquer avec ces seules données. Cependant, le TBAB présente des effets radicalement différents de ceux des autres composants et que nous avons tenté de mieux comprendre en réalisant des tests complémentaires.

- **Le Bromure de tétrabutylammonium (TBAB)**

Nous rappelons que pour ce composé la vitesse de consommation de gaz est supérieure à celle obtenue pour le blanc. De plus elle reste constante au cours du temps. D'ordinaire, les hydrates crémant vers l'interface gaz/liquide, la vitesse de consommation de gaz qui est proportionnelle à l'aire interfaciale a diminué. Le TBAB, quant à lui, forme des particules qui semblent avoir une densité équivalente à celle de l'eau et qui par conséquent ne remontent pas à l'interface. L'absorption du gaz dans le liquide n'est donc pas limitée. La différence de comportement au niveau de la consommation cumulée de gaz entre l'eau et le TBAB est illustrée par la figure 6-4 :

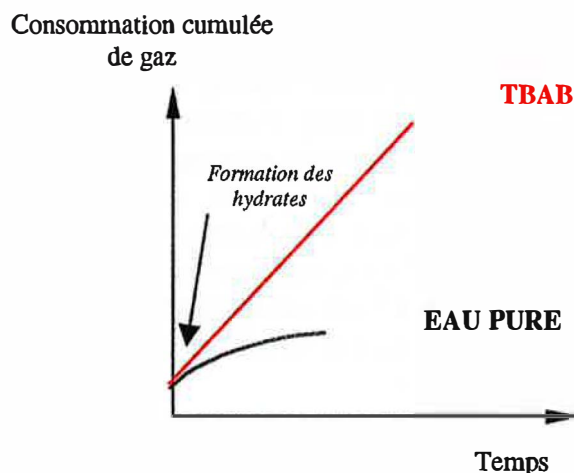


Figure 6-4

#### Consommation cumulée de gaz en présence d'eau et de TBAB

Afin de savoir si le TBAB modifiait l'absorption gaz/liquide, nous avons fait des mesures du coefficient global de transfert gaz/liquide  $k_{La}$ . En présence de TBAB, nous avons mesuré un coefficient global de transfert gaz/liquide  $k_{La} = 0,008 \pm 0,001 \text{ s}^{-1}$ , ce qui est pratiquement le double de celui mesuré pour l'eau pure ( $k_{La} = 0,0051 \text{ s}^{-1}$ ) dans les mêmes conditions de pression, de température et d'agitation. Ce composé favorise donc fortement le transfert gaz/liquide.

Nous avons également voulu vérifier si ce composé avait un effet thermodynamique, c'est à dire s'il déplaçait la courbe de stabilité des hydrates. Des expériences réalisées au Département Thermodynamique de la division Chimie et Physicochimie Appliquées de l'Institut Français du Pétrole ont montré que le TBAB à 1% en poids n'affectait pas les conditions thermodynamiques de stabilité des hydrates de méthane. Ceci est illustré sur la figure 6-5 :

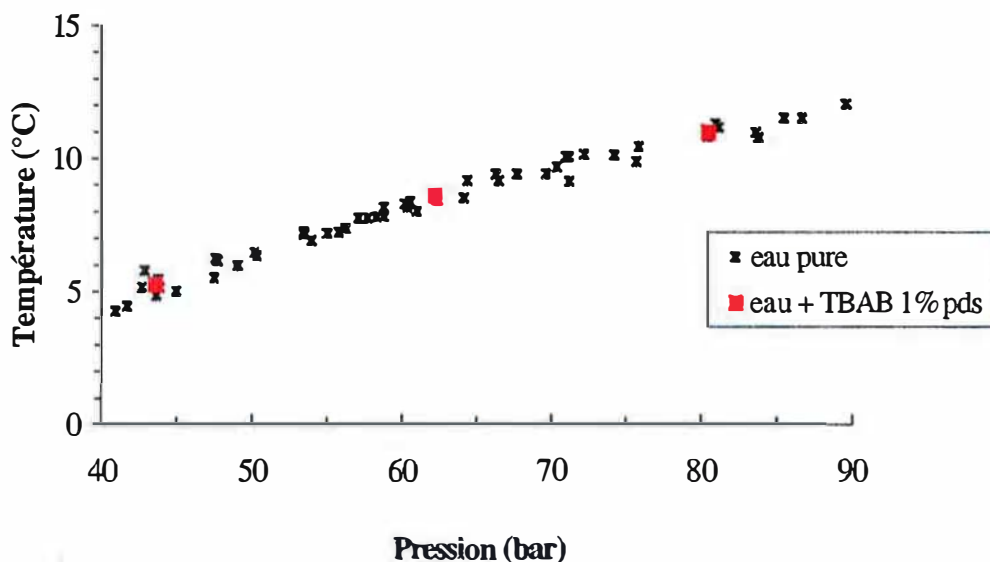


Figure 6-5

#### Courbes de dissociation des hydrates de méthane

Des expériences conduites à différentes concentrations de TBAB à 45 bar et 400 rpm ont montré un comportement particulier, comme on peut le voir dans le tableau 6-5 :

*Tableau 6-5*

*Tests du TBAB*

Concentration en TBAB (%poids)	Observations
0,03	Formation de cristaux normaux
0,3	Formation d'objets translucides
0,54	Formation d'objets translucides
1,0	Formation de cristaux normaux

A forte et très faible concentration, nous obtenons une suspension laiteuse d'hydrates analogues à ceux obtenus dans le cas de l'eau pure.

Aux concentrations intermédiaires, les cristaux obtenus ont visiblement une structure différente. Premièrement, ils sont translucides ce qui implique que leur indice de réfraction est très proche de celui de l'eau. Cela se traduit par une évolution complètement différente de la turbidité du milieu comme nous l'avons vu sur la figure 6-3. Deuxièmement, les cristaux formés ont une densité voisine de celle de l'eau puisqu'ils ne crèment pas. A ces concentrations intermédiaires, il faudrait vérifier que le TBAB n'affecte pas les conditions thermodynamiques de stabilité des hydrates de méthane.

Mc Mullan et Jeffrey (1959) ont montré que le TBAB formait des clathrates du type  $(C_4H_9)_4NBr, 32 H_2O$ . Ces hydrates ont pour densité 1,080 et fondent à 12,5°C à pression atmosphérique. Ces clathrates sont constitués de prismes tétraonaux, l'unité tétraonale comportant cinq cations. Le TBAB forme ainsi des clathrates dans lesquels les ions occupent des cavités maintenues par liaison hydrogène et analogues à celles de la glace I. C'est la même chose que pour les hydrates de gaz, à ceci près que dans les hydrates de gaz, les cavités sont occupées par des molécules de gaz et que ces composés ne sont stables qu'à des températures inférieures à 0°C à pression atmosphérique. Ainsi, pour expliquer les résultats du tableau 6-5, nous pouvons supposer qu'à faible concentration, les hydrates de méthane prédominent, donc ce sont eux que nous observons. Aux concentrations intermédiaires, il y a formation d'hydrates mixtes constitués de TBAB et de méthane. A forte concentration, il se forme simultanément des hydrates de méthane et des hydrates de TBAB distincts et ce sont les hydrates de méthane que nous observons le plus facilement. Tout ceci ne constitue que des hypothèses qu'il faudrait vérifier par des observations *insitu*.

En conclusion, nous avons vu que le TBAB permet l'incorporation d'une grande quantité de méthane dans l'eau pour élaborer des « structures » différentes des hydrates que nous observons habituellement. Lorsque l'on ajoute à ce composé le mélange d'alcools et/ou le copolymère, nous ne mesurons pas de vitesse de consommation, à cause de la légère surpression du réacteur (1° limitation de l'appareillage exposée en 3.1.3.4.1.). Il forme également en mélange des « structures » particulières que nous ne pouvons pas observer par la sonde et par notre calcul turbidimétrique complètement faussé. Ces structures peuvent être constituées d'hydrates complexes contenant à la fois des molécules de gaz et des molécules de TBAB. Il serait donc extrêmement intéressant de réaliser des expériences de RX en pression avec ces composés pour identifier plus précisément leur structure.



### 6.3. Conclusion

En conclusion, par des tests en réacteur cinétique, nous avons mis en évidence la perte d'efficacité d'un copolymère AA/AMPS lorsque la formation des hydrates a lieu en présence d'une phase hydrocarbure. L'incorporation de ce copolymère au sein d'une formulation contenant 0,54% en masse de TBAB et 0,84% en masse d'un mélange hydroalcoolique permet d'obtenir des performances inhibitrices remarquables en présence d'une phase hydrocarbure.

En réacteur turbidimétrique, nous avons mis en évidence le comportement particulier du TBAB qui permet d'incorporer une grande quantité de méthane dans l'eau pour former sans doute une structuration particulière des molécules d'eau autour des molécules de méthane dissous. Ce composé, utilisé seul, a pour effet de former des quantités très importantes d'objets translucides dont la croissance n'est pas limitée par des phénomènes de crémage observés habituellement dans le cas des hydrates de méthane. Intégré dans une formulation, ce composé provoque la formation de ces mêmes objets translucides. La sonde turbidimétrique n'est pas adaptée à leur détection et nous ne pouvons ni appliquer le protocole opératoire optimisé pour mesurer un temps de latence, ni faire de granulométrie. Cependant, dans le cas d'une application industrielle, la formulation présente d'excellentes performances inhibitrices.









# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Nous avons vu au cours de cette étude que la cristallisation des hydrates de gaz est un phénomène très complexe mettant en jeu différents processus tels que le transfert de matière, les germinations primaire et secondaire, la croissance cristalline, la fragmentation et l'agglomération. Nous avons choisi de faire varier différents paramètres relatifs à la famille d'inhibiteurs cinétiques, tels que la composition, la masse moléculaire moyenne et la concentration en additif.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé par diverses techniques la famille de copolymères AA/AMPS choisis comme inhibiteurs cinétiques. Les taux d'AMPS donnés par le fabricant SNF Floerger ont été retrouvés par RMN et dosage du soufre par Fluorescence X. La détermination des masses moléculaires moyennes des copolymères AA/AMPS a été faite par deux techniques de diffusion de la lumière, premièrement la diffusion de la lumière aux petits angles (LALLS) et deuxièmement le couplage chromatographie d'exclusion stérique-diffusion de la lumière multiangle (SEC/MALLS). La polydispersité des copolymères étudiés reste constante autour d'une valeur faible pour des polymérisations semi industrielles, ceci en raison sans doute d'une surestimation de la masse moléculaire moyenne en nombre. Le bon accord des résultats en LALLS et SEC/MALLS montre qu'il n'y a pas formation d'agrégats en solution dans  $\text{LiNO}_3$  0,1 M ; ceci est confirmé par le fait que nous mesurons pour tous les copolymères dans ce solvant des second coefficients du viriel positifs.

Pour étudier la formation de l'hydrate de méthane dans le réacteur équipé d'une sonde turbidimétrique, l'application de notre protocole opératoire optimisé, fondé sur la persistance de clusters en solution après dissociation des hydrates, nous a permis de mesurer des temps d'induction reproductibles et de quantifier l'effet de la pression et de la vitesse d'agitation sur le temps de latence. L'étude de la formation de l'hydrate de méthane en milieu eau pure, en faisant varier la pression et la vitesse d'agitation, nous a également permis de mettre en évidence deux comportements types au niveau des résultats granulométriques :

- une augmentation du diamètre moyen, accompagnée d'une augmentation modérée ou de type logarithmique du nombre de particules aux faibles forces motrices (resp. aux faibles vitesses d'agitation),
- une chute du diamètre moyen avec une croissance exponentielle du nombre de particules pour les fortes pressions (resp. les fortes vitesses d'agitation).

Nous avons étudié les performances de différents copolymères AA/AMPS sur l'hydrate de méthane en fonction du taux d'AMPS dans le copolymère, de la masse moléculaire moyenne et de la concentration en copolymère.

Pour des copolymères à différents taux en AMPS, à une vitesse d'agitation de 400 rpm, il se dégage un optimum d'efficacité sur les résultats macroscopiques et microscopiques pour un taux molaire en AMPS compris entre 40 et 50%, le copolymère à 40% étant plus efficace à faible force motrice (35 bar) et celui à 50% étant plus efficace à des forces motrices plus grandes (45 et 55 bar).

Ainsi, à faible force motrice (35 bar), le copolymère à 40% en AMPS bloque la cristallisation et celui à 50% en AMPS forme deux fois moins de particules que l'eau.

A force motrice plus élevée (45 et 55 bar), seul le copolymère à 50% en AMPS peut limiter le nombre d'hydrates formés et leur croissance. Cette efficacité peut s'expliquer par le fait que les chaînes macromoléculaires sont plus longues donc comportent plus de motifs susceptibles de s'adsorber à la surface des cristaux et de bloquer les processus de cristallisation.

Pour une vitesse d'agitation de 500 rpm, les copolymères à 40 et 50% en AMPS sont tous deux efficaces sur les résultats macroscopiques et microscopiques à faible force motrice (35 bar). Cependant, à force motrice plus forte (45 bar), même si les copolymères prolongent le temps de latence, ils ne parviennent plus à limiter la quantité d'hydrates à partir du moment où le processus de cristallisation est amorcé.

L'étude de copolymères à 50% en AMPS présentant différentes masses moléculaires moyennes nous a permis de mettre en évidence un seuil de masse moléculaire moyenne à partir duquel le copolymère est efficace sur les résultats macroscopiques et microscopiques. Ainsi, à 35 bar, tous les copolymères augmentent le temps de latence, avec un effet de plus en plus marqué lorsque la masse augmente. D'autre part nous notons que plus la masse est importante, plus le copolymère limite le nombre de particules. A des forces motrices plus élevées (45 et 55 bar), le copolymère 50, 1146000 qui présente la masse moléculaire moyenne en poids la plus grande (1 146 000 g/mol) et le rayon de giration le plus grand (70,5 nm) donne les meilleures performances sur le temps de latence et la granulométrie.

Nous avons enfin mis en évidence des « concentrations seuil » à partir desquelles le copolymère a une action favorable sur le temps de latence et la granulométrie. Nous observons que la concentration seuil à partir de laquelle l'additif a une action significative sur le nombre de particules est inférieure à celle où on observe un effet important sur le temps de latence. Ainsi, à pression et agitation fixées, lorsque la concentration en copolymère augmente, il y a d'abord un effet sur la croissance puis un effet sur le temps de latence. Donc il y a d'abord un ralentissement de la croissance cristalline puis à une concentration plus élevée, un blocage de la cristallisation. Ces seuils augmentent avec la force motrice.

Nous avons présenté une modélisation permettant de rendre compte des différents processus expérimentaux. La principale conclusion quant au mode d'action des additifs est leur effet sur la vitesse de croissance. Ils introduisent une zone morte de concentration plus ou moins large au sein de laquelle la vitesse de croissance est bloquée, sans doute par adsorption de l'additif sur les sites de croissance du cristal. Dans certains cas, nous avons également pu isoler des processus de formation de cristaux tels que la germination secondaire ou la fragmentation en présence d'additifs. Cependant, il est difficile de faire des calculs précis. Ces premières tendances nécessiteront des travaux complémentaires pour confirmer ces premiers résultats.

Par ailleurs, nous avons élaboré une formulation sur le modèle d'un additif commercial. Si cette formulation donne de bons résultats en réacteur cinétique, dans des conditions proches de la réalité industrielle, il est impossible de quantifier ses performances sur la granulométrie de l'hydrate de méthane en réacteur turbidimétrique. Nous avons simplement pu mettre en évidence le comportement particulier du TBAB qui permet d'incorporer une grande quantité de méthane dans l'eau pour former sans doute une structuration particulière des molécules

d'eau autour des molécules de méthane dissous ou peut-être de faire des hydrates mixtes de TBAB et de méthane.

Il existe différentes perspectives pour compléter cette étude.

En premier lieu, il serait intéressant de coupler la turbidimétrie à une autre technique, par exemple la diffusion de la lumière pour étudier l'évolution de la granulométrie sur une plus grande plage de tailles de cristaux. La possibilité de détecter des particules d'hydrates de taille submicronique ou micronique nous permettrait d'étudier plus précisément les phénomènes de germination. Nous pourrions ainsi mieux comprendre l'action d'inhibiteurs de cristallisation aux premiers stades de la cristallisation.

D'autre part, l'étude de l'action d'additifs sur un monocristal d'hydrate de méthane nous permettrait d'observer comment l'additif modifie la croissance des faces cristallines. Nous pourrions ainsi identifier les sites de croissance des faces cristallines et comprendre par quel mécanisme l'additif parvient à les bloquer.

Ceci nous permettrait de mieux appréhender les phénomènes d'inhibition des hydrates dans leur globalité.

Nous avons également mis en évidence la structuration particulière des molécules d'eau et de méthane en présence de TBAB. Les données de la littérature indiquent que ce dernier forme également des hydrates. Le gain de performances obtenues avec le TBAB en réacteur cinétique étant particulièrement important, l'hypothèse d'hydrates mixtes TBAB/méthane sur lequel le copolymère aurait une action accrue devra être explorée par exemple par une étude de la structure cristalline par RX sous pression en présence de méthane. Plus généralement, tout le mode d'action de ce composé en présence d'un copolymère et d'un mélange hydroalcoolique reste à identifier. Pour cela, le suivi de la formation des particules par diffusion de la lumière permettrait d'observer la formation de clusters ou des premiers germes.

L'étude de l'inhibition cinétique de l'hydrate de méthane par des copolymères seuls ou en formulation n'est que le point de départ d'une étude plus vaste pour se rapprocher pas à pas des conditions industrielles. Ainsi, il faudra incorporer au système eau/gaz une phase hydrocarbure de plus en plus complexe. En conséquence, il faudra trouver d'autres techniques d'étude pour observer la formation d'hydrates dans un milieu triphasique gaz/eau/hydrocarbure.











**Addadi L., Weinstein S., Gabi E., Weissbach I., Lahav M.**

« Resolution of conglomerates with the assistance of tailor made impurities. Generality and mechanistic aspects of the rule of reversal. A new method for assignment of absolute configuration »

*J. Am. Chem. Soc.*, Vol 104, p 4610, 1982

**Armenante P.M., Kirwan D.J.**

« Mass transfer to microparticles in agitated systems »

*Chem. Engng. Sci.*, Vol 44, p 2781, 1989

**Baez L.A., Clancy P.**

« Computer simulation of the crystal growth and dissolution of natural gas hydrates »

*International Conference on Natural Gas Hydrates*, Annals of the New York Academy of Sciences, Vol 715, p 177, 1994

**Becker R., Doring W.**

*Ann. Phys.*, Vol 24, p719, 1935

**Berecz E., Bella Achs M.**

*Gas hydrate studies in inorganic chemistry 4*, Elsevier-Amsterdam, p 30, 1983

**Black S.N., Davey R.J., Halcrow M.**

« The kinetics of crystal growth in the presence of tailor made additives »

*J. Cryst. Growth*, Vol 79, p 765, 1986

**Bliznakov G.**

« Sur le mécanisme de l'action des additifs adsorbants dans la croissance cristalline »

in *CNRS : Adsorption et croissance cristalline*, CNRS, Paris, p 291, 1965

**Botsaris G.D.**

in *Industrial Crystallization*, Mullin J.W. eds, Plenum Press New York and London, p 3, 1976

**Botsaris G.D., Sutwala G.**

« Nuclei breeding in the presence of impurities »

*A. I. Ch. E. Symp. Ser.*, Vol 72, p 7, 1976

**Bourne J.R., Davey R.J.**

« Solvent effects in the growth of hexamethylene tetramine crystals »

in *Industrial Crystallisation*, Mullin J.W. eds, Plenum Press New York and London, p 223, 1984

**Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C.**

« The growth of crystals and the equilibrium structure of their faces »

*F. C. Phil. Trans. Roy. Soc.*, Vol 243, p 299, 1951

**Bylov M.**

*Thèse, Danmark Teknishe Hojskole, Lyngby, 1996*

**Camp T.R., Stein P.C.**

*« Velocity gradients and internal work in fluid motion »*

*J. Boston Soc. Civ. Eng., Vol 30, p 219, 1943*

**Carver T., Drew M., Rodger P.**

*« A characterization of the {111} growth planes of the type II gas hydrate and a study of the mechanism of kinetic inhibition by polyvinylpyrrolidone »*

*International Conference On Natural Gas Hydrate, Toulouse, p 319, 1996*

**Carver T.J., Drew M.G.B., Rodger P.**

*« Inhibition of crystal growth in methane hydrate »*

*J.Chem. Soc. Faraday Trans, Vol 91, p 3449, 1995*

**Chang M.Y., Morsi B.I.**

*« Mass transfer characterization of gases in aqueous and organic liquid at elevated pressure and temperature in agitated reactors »*

*Chem. Engng. Sci., Vol 46, p 2639, 1991*

**Christiansen R.L., Sloan E.D.**

*« Mechanisms and kinetic of gas hydrate formation »*

*International Conference on Natural Gas Hydrates, Annals of the New York Academy of Sciences, Vol 715, p 283, 1994*

**Cournil M., Gohar P.**

*« Thermodynamic model of supersaturated liquid solutions : application to the homogeneous nucleation of potassium sulfate »*

*J. Coll. Int. Sci., Vol 132, p 189, 1989*

**Dang L.X.**

*« One nonadditive intermolecular potential for water revised »*

*J. Chem. Phys., Vol 97, p 2659, 1992*

**Davey R.J.**

*« The effect of impurity adsorption on the kinetics of crystal growth from solution »*

*J. Cryst. Growth, Vol 34, p 109, 1976*

**Davey R.J., Mullin J.W.**

*« The effect of ionic impurities on the growth of ammonium dihydrogen phosphate crystals » in Industrial Crystallization, Mullin J.W. eds, Plenum Press New York and London, p 245, 1976*

**David R.**

*Cours de troisième année, ENSIC Nancy, 1996*

**De Boer G.B.J., Hoedemakers G.F.M., Thoenes D.**

« *Coagulation in turbulent flow : Part I* »

*Chem. Engng. Sci.*, Vol 67, p 301, 1989

**Denis J., Durand J.P.**

« *Modification of wax crystallization in petroleum products* »

*Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol 46, p 637, 1991

**Eliçabe G.E., Garcia-Rubio L.H.**

« *Latex particles size distribution from turbidimetry using inversion techniques* »

*J. Coll. Int. Sci.*, Vol 129, p 192, 1989

**Englezos P.**

« *Nucleation and growth of gas hydrate crystals in relation to kinetic inhibition* »

*International Conference On Natural Gas Hydrate*, Toulouse, p 147, 1996

**Englezos P., Kalogerakis N., Dholobai P.D., Bishnoi P.R.**

« *Kinetic of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane* »

*Chem. Engng. Sci.*, Vol 42, p 2647, 1987a

**Englezos P., Kalogerakis N., Dholobai P.D., Bishnoi P.R.**

« *Kinetic of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane* »

*Chem. Engng. Sci.*, Vol 42, p 2659, 1987b

**Fisher L.W., Sochor A.R., Tan J.S.**

« *Chain characteristics of poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) polymers. 1. Light scattering and intrinsic viscosity studies* »

*Macromolecules*, Vol 10, p 949, 1977

**Fleyfel F., Song K.Y., Kook A., Martin R., Kobayashi R.**

« *Interpretation of  $^{13}\text{C}$  NMR of methane/propane hydrates in the metastable/non-equilibrium region* »

*J. Phys. Chem.*, Vol 97, p 6722, 1993

**Forrisdhal O. K., Kvamme B.**

« *Methane hydrate clathrate : melting, supercooling and phase separation from molecular dynamics computer simulations* »

*Mol. Phys.*, Vol 89, p 819, 1996a

**Forrisdhal O., Kvamme B., Haymet A.**

« *Molecular dynamic simulation of methane clathrate hydrate and methane/water mixtures* »  
*International Conference On Natural Gas Hydrates*, Toulouse, p 221, 1996b

**Frank H.S., Wen W.**

« *Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions* »  
*Disc. Farad. Soc.*, Vol 24, p 137, 1957

**Franks F.**

« *The solvent properties of water* »  
*in Water, a comprehensive treatise*, Franks F. Eds, Plenum Press, New York and London, Vol 4,  
Chap 1, 1975

**Freer E., Sloan E.D.**

« *Molecular simulations of kinetic inhibition on SII {111} growth planes* », presented at the 3rd  
*International Conference on Natural Gas Hydrates*, Salt Lake City, Utah, USA, 18-23 July, 1999

**Garside J.**

« *Industrial crystallization from solution* »  
*Chem. Engng. Sci.*, Vol 40, p 3, 1985

**Garside J.**

« *Advances in the characterization of crystal growth* »  
*A. I. Ch. E. Symp. Ser.*, Vol 240, p 23, 1984

**Garside J.**

*Chem. Engng. Sci.*, Vol 26, p 1425, 1971

**Garside J., Davey R.J.**

« *Secondary contact nucleation kinetics, growth and scale-up* »  
*Chem. Engng. Comm.*, Vol 4, p 393, 1980

**Giorgio S., Kern R.**

« *Structure and crystal growth approach of poly(alkylacrylate) myelinic vesicles by electron microscopy* »  
*Polymer*, Vol 26, p 837, 1985

**Gregory J.**

« *Calculation of hamaker constants* »  
*Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol 2, p 396, 1969

**Hartman P., Perdock W.G.**

« *On the relations between structure and morphology of crystals. I* »  
*Acta Crystallogr.*, Vol 8, p 525, 1955a

**Hartman P., Perdock W.G.**

« *On the relations between structure and morphology of crystals. I* »  
*Acta Crystallogr.*, Vol 8, p 49, 1955b

**Haymet A.D.J.**

« *Water and aqueous solutions near freezing* »  
*International Conference on Natural Gas Hydrates*, Annals of the New York Academy of Sciences, Vol 715, p 147, 1994

**Herri J.M.**

« *Etude de la formation de l'hydrate de méthane par turbidimétrie in situ* »  
Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1996

**Herri J.M., Pic J.S., Gruy F., Cournil M.**

« *Methane hydrate crystallization mechanism from in situ particle sizing* »  
*A. I. Ch. E.*, Vol 45, N°3, p 590, 1999

**Higashitani K., Yamauchi K., Hosokawa K., Matsuno Y.**

« *Kinetic theory of shear coagulation for*  
*J. Chem. Eng. Japan*, Vol 15, p 299, 1982

**Higashitani K., Yamauchi K., Hosokawa K., Matsuno Y.**

« *Turbulent coagulation of particles in a viscous fluid* »  
*J. Chem. Eng. Japan*, Vol 16, p 299, 1983

**Holder G.D., Zetts S.P., Pradhav N.**

« *Phase behaviour in systems containing clathrate hydrates* »  
*Rev. Chem. Engng.*, Vol 5, p 1, 1988

**Jackson K.A.**

« *Liquid metals and solidification* »  
*Am. Soc. Metals*, Cleveland, p 174, 1958

**Jagannathan R., Wey J.S.**

« *Interparticle effect on crystal growth AgBr system* »  
*Photog. Sci. Engng.*, Vol 26, p 61, 1982

**Jagannathan R., Wey J.S.**

« *Diffusion controlled growth in a crowded environment* »  
*J. Cryst. Growth*, Vol 51, p 601, 1981

**Jones A.G., Hostomsky J., Li Z.**

« *On the effect of liquid mixing rate on primary crystal size during the gas liquid precipitation of calcium carbonate* »

*Chem. Engng. Sci.*, Vol 47, p 3817, 1992

**Joshi J.B., Pandit A.B., Sharma M.M.**

« *Mechanically agitated gas-liquid reactors, review article* »

*Chem. Engng. Sci.*, Vol 37, p 813, 1982

**Karpinski P.H.**

« *Crystallization as a mass transfer phenomenon* »

*Chem. Engng. Sci.*, Vol 35, p 2321, 1980

**Kashchiev D.**

« *The kinetic approach to nucleation* »

*Surf. Sci.*, Vol 14, p 209, 1969

**Kerker M.**

*The scattering of light and other electromagnetic radiation*, Academic Press, New York, 1969

**Kern R.**

« *Croissance cristalline et adsorption* »

*Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, Vol 91, p 247, 1968

**Khambaty S., Larson M.A.**

« *Crystal regeneration and growth of small crystals in contact nucleation* »

*Ind. Engng. Fundam.*, Vol 17, p 160, 1978

**Koh C.A., Savidge J.L., Tang C.C.**

« *Time resolved in situ experiments on the crystallization of natural gas hydrates* »

*J. Phys. Chem.*, Vol 100, p 6412, 1996a

**Koh C.A., Savidge J.L., Soper A., Wu X., Motie R., Westacott R.**

« *Spectroscopic studies of natural gas hydrate nucleation, growth and inhibition* »

*International Conference On Natural Gas Hydrates*, Toulouse, p 301, 1996b

**Krichevsky I.R., Kasarnovsky J.S.**

« *Thermodynamical calculations of solubilities of nitrogen and hydrogen in water at high pressures* »

*J. Am. Chem. Soc.*, Vol 57, p 2168, 1935

**Kuhs W.F., Chazallon B., Pauer F., Kipfstuhl J.**

« *Raman spectroscopic and neutron diffraction studies on natural and synthetic clathrates of air and nitrogen* »

*International Conference On Natural Gas Hydrates*, Toulouse, p 9, 1996

**Kvamme B.**

« *Molecular dynamics simulations of PVP kinetic inhibitor in liquid water and hydrate/liquid systems* »

*Mol. Phys.*, Vol 90, p 979, 1997

**Kvamme B.**

« *A unified nucleation theory for the kinetics of hydrate formation* », presented at the 3rd *International Conference on Gas Hydrates*, Salt Lake City, Utah, USA, 18-23 July, 1999

**Kvamme B., Huseby G., Forrisdhal O.**

« *Molecular dynamics simulations of PVP kinetic inhibitor in liquid water and hydrate/liquid water systems* »

*International Conference On Natural Gas Hydrates*, Toulouse, p 347, 1996

**Kvamme B., Lund A., Hertzberg T.**

« *The influence of gas-gas interactions on the langmuir constants for some natural gas hydrates* »

*Fluid Phase Eq.*, Vol 90, p 15, 1993

**Larsen R., Knight C.A., Rider K.T., Sloan E.D.**

« *Melt growth of ethylene oxide clathrate hydrate and its inhibition* », presented at the 3rd *International Conference on Gas Hydrates*, Salt Lake City, Utah, USA, 18-23 July, 1999

**Larsen R., Makogon T., Knight C., Sloan E.D.**

« *The influence of kinetic inhibitors on the morphology of sI and sII clathrate hydrates* »

*International Conference On Natural Gas Hydrates*, Toulouse, p 163, 1996

**Larson M.A.**

« *Advances in the characterization of crystal nucleation* »

*A. I. Ch. E. Symp. Ser.*, Vol 240, p 39, 1984

**Larson M.A., Garside J.**

« *Solute clustering and interfacial tension* »

*J. Cryst. Growth*, Vol 76, p 88, 1986

**Larson M.A., Timm D.C., Wolff P.R.**

« *Effect of suspension density on crystal size distribution* »

*A. I. Ch. E. Journal*, Vol 14, p 448, 1968



**Lederhos J.P., Long J.P., Sum A., Christiansen R.L., Sloan E.D.**

« *Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates* »

*Chem. Engng. Sci.*, Vol 51, p 1221, 1996

**Lederhos J.P., Mehta A.P., Nyberg G.B., Warn K.J., Sloan E.D.**

« *Structure H clathrate hydrate equilibria of methane and adamantane* »

*A. I. Ch. E. Journal*, Vol 38, p 1045, 1992

**Lekvam K.**

« *Kinetics of natural gas hydrates* »

Thèse, Hojskolen i Stavanger, 1995

**Lekvam K., Bishnoi P.R.**

« *Dissolution of methane in water at low temperatures and intermediate pressures* »

*Fluid Phase Eq.*, Vol 131, p 297, 1997

**Mason R.E.A., Strickland-Constable R.F.**

« *Breeding of crystal nuclei* »

*Trans. Farad. Soc.*, Vol 62, p 455, 1966

**McMullan R., Jeffrey G.A.**

« *Hydrates of the tetra n-butyl and tetra i-amyl quaternary ammonium salts* »

*J. Chem. Phys.*, Vol 31, p 1231, 1959

**Mehta A.P., Sherma M.M.**

« *Mass transfer in mechanically agitated gas-liquid contactors* »

*Chem. Engng. Sci.*, Vol 26, p 4610, 1971

**Mehta A.P., Sloan E.D.**

« *Structure H hydrates : the state of the art* »

*International Conference On Natural Gas Hydrates*, Toulouse, p 1, 1996

**Munck J., Skjold-Jorgensen S., Rasmussen P.**

« *Computations of the formation of gas hydrates* »

*Chem. Engng. Sci.*, Vol 10, p 2661, 1988

**Myerson A.S., Saska M.**

« *Calculation of crystal habit and solvent-accessible areas of sucrose and adipic acid crystals* »  
in *Crystallization as a separation process*, A.S. Myerson and K. Toyokura eds, p 55, 1990

**Natarajan V., Bishnoi P.R., Kalogerakis N.**

« *Induction phenomena in gas hydrate nucleation* »

*Chem. Engng. Sci.*, Vol 49, p 2075, 1994

**Nemethy G., Scheraga H.A.**

« *Structure of water and hydrophobic bonding in proteins* »  
*J. Chem. Phys.*, Vol 36, p 3382, 1962

**Nyvt J., Vaclavu V.**

« *Induction period of nucleation and metastable zone width* »  
*Coll. Czech. Commun.*, Vol 37, p 3664, 1972

**Ohara M., Reid R.C.**

*Prentice Hall, London*, 1973

**Peng D.Y., Robinson D.B.**

« *A new two constant equation of state* »  
*Ind. Engng. Chem. Fundam.*, Vol 15, p 59, 1976

**Polidori M.C.**

« *Formation de l'hydrate de méthane, étude expérimentale et modélisation cinétique* »  
Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1991

**Powell H.M.**

« *The structure of molecular compounds* »  
*J. Chem. Soc.*, Vol 61, p 61, 1948

**Rahman A., Stillinger F.H.**

« *Hydrogen-bond patterns in liquid water* »  
*J. Am. Chem. Soc.*, Vol 95, p 7943, 1973

**Randolph A.D.**

« *A population balance for countable entities* »  
*J. Chem. Eng.*, Vol 42, p 280, 1964

**Randolph A.D., Larson M.A.**

*Theory of Particulate Processes*, 2<sup>nd</sup> edition, Academic Press, New York, 1988

**Rasmussen D.H., Sivaramakrishnan N., Leedom G.L.**

*A. I. Ch. E. Symp. Ser.*, Vol 78, p 1, 1982

**Rodger P.M.**

« *Lattice relaxation in type I gas hydrates* »  
*A. I. Ch. E. Journal*, Vol 37, p 1511, 1991

**Rodger P.M.**

*J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, p3449, 1995

**Rodger P.M.**

« *Melting, memory and crystallization in gas hydrates* », presented at the 3rd International Conference on Gas Hydrates, Salt Lake City, Utah, USA, 18-23 July, 1999a

**Rodger P.M.**

« *Adsorption of polymeric PVP to methane hydrate* », presented at the 3rd International Conference on Gas Hydrates, Salt Lake City, Utah, USA, 18-23 July, 1999b

**Rodger P.M., Forester T.R., Smith W.**

« *Simulations of the methane hydrate / methane gas interface near hydrate forming conditions* » *Fluid Phase Eq.*, Vol 116, p 326, 1996

**Saffman P.G., Turner J.S.**

« *On the collision of drops in turbulent clouds* » *J. Fluid Mech.*, Vol 1, p 16, 1956

**Schoeder J., Skudlarska W., Szczepanik A., Sikorska E., Zielinski S.**

in *Industrial Crystallization*, Mullin J.W. eds, Plenum Press New York and London, p 263, 1976

**Shor S.M., Larson M.A.**

« *Effect of additives on crystallization kinetics* » *Chem. Engng. Prog. Symp. Ser.*, Vol 67, p 32, 1971

**Skovborg P.**

« *Gas hydrate kinetics* »  
Thèse, Danmark Teknishe Hojskole, Lyngby, 1993

**Skovborg P., NG H.J., Rasmussen P., Mohn U.**

« *Measurements of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates* » *Chem. Engng. Sci.*, Vol 49, p 445, 1993

**Skovborg P., Rasmussen P.**

« *A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates* » *Chem. Engng. Sci.*, Vol 49, p 1131, 1994

**Sloan E.D.**

« *Clathrate hydrates of natural gases* »  
Marcel Decker, New York, 1990

**Sloan E.D., Fleyfel F.**

« *A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice* »  
*A. I. Ch. E. Journal*, Vol 37, p 1281, 1991

**Smith P.R., Povey M.J.W.**

« *The effect of partial glycerides on trilaurin crystallization* »  
*J.A.O.C.S.*, Vol 74, p 169, 1997

**Smith D.E., Zhang L., Haymet A.D.J.**

« *Entropy of association of methane in water : a new molecular dynamics computer simulation* »  
*J. Am. Chem. Soc.*, Vol 114, p 5875, 1992

**Smoluchowski M.**

*Z. Phys Chem.*, Vol 92, p 129, 1917

**Song K.Y., Feneyroux G., Fleyfel F., Martin R., Lievois J., Kobayashi R.**

« *Solubility measurements of methane and ethane in water at and near hydrate conditions* »  
*Fluid Phase Eq.*, Vol 128, p 249, 1997

**Stillinger F.H., Rahman A.**

« *Improved simulation of liquid water by molecular dynamics* »  
*J. Chem. Phys.*, Vol 60, p 1545, 1974

**Storr M.T.**

« *A molecular dynamics study of the mechanism of kinetic inhibition* », presented at the 3rd International Conference on Gas Hydrates, Salt Lake City, Utah, USA, 18-23 July, 1999

**Subramanian S. Kini R.A., Dec S.F., Sloan E.D.**

« *structural transitions in methane-ethane hydrates measured by Raman and NMR spectroscopy* », presented at the 3rd International Conference on Gas Hydrates, Salt Lake City, Utah, USA, 18-23 July, 1999

**Sum A.K., Burruss R.C., Sloan E.D.**

« *Measurements of clathrate hydrates properties via Raman spectroscopy* »  
*International Conference On Natural Gas Hydrates*, Toulouse, p 51, 1996

**Sum A.K., Burruss R.C., Sloan E.D.**

« *Measurements of clathrate hydrates via raman spectroscopy* »  
*J. Phys. Chem.* Vol 101, p 7371, 1997

**Tempkin D.E.**

*Crystallization processes*, Consultants bureau, New York, p 15, 1964

**Timm D.C., Larson M.A.**

« *Effect of nucleation kinetics on the dynamic behavior of a continuous crystallizer* »  
*A. I. Ch. E. Journal*, Vol 14, p 452, 1968

**Tohidi B., Danesh A., Ostergaard K., Todd A.**

« *The kinetic of structure H hydrate formation. Experimental data and modelling* »  
*International Conference On Natural Gas Hydrates*, Toulouse, p 229, 1996

**Tulk C.A., Ripmeester J.A.**

« *The application of Raman sprctroscopy to clathrate hydrates* », presented at the 3rd  
*International Conference on Gas Hydrates*, Salt Lake City, Utah, USA, 18-23 July, 1999

**Urdhal O., Lund A., Mork P., Nilsen N.T.**

« *Inhibition of gas hydrate formation by means of chemical additives-I. Development of an experimental setup for characterization of gas hydrate inhibitor efficiency with respect to flow properties and deposition* »  
*Chem. Engng. Sci.*, Vol 50, p 863, 1995

**Van de Hulst H.C.**

*Light scattering by small particles*, Dover Publications, Inc, New York, 1957

**Van de Ven T.G., Mason S.G.**

« *The microrheology of colloïd dispersions : VII. Orthokinetic doublet formation of spheres* »  
*Colloïd Poly. Sci.*, Vol 255, p 468, 1977

**Van der Waals J.H., Plateeuw J.C.**

« *Clathrate solutions* »  
*Adv. Chem. Phys.*, Vol 2, p 1, 1959

**Vegeri A., Farantos S.C.**

« *Classical dynamics of hydrogen bonded systems : water clusters* »  
*J. Chem. Phys.*, Vol 98, p 4059, 1993

**Volmer M.**

*Z. Phys. Chem.*, Vol 119, p 2770, 1926

**Vysniauskas A., Bishnoï P.R.**

« *A kinetic study of methane hydrate formation* »  
*Chem. Engng. Sci.*, Vol 38, p 1061, 1983

**Vysniauskas A., Bishnoï P.R.**

« *Kinetics of ethane hydrate formation* »  
*Chem. Engng. Sci.*, Vol 40, p 299, 1985

**Wallqvist A.**

« *Molecular perspectives on structure and dynamics in clathrate hydrates* »  
*International Conference on Natural Gas Hydrates*, Annals of the New York Academy of Sciences, Vol 715, p 159, 1994

**Young W.D.**

« *How to characterize the effectiveness of kinetic hydrate inhibitors* »

*International Conference on Natural Gas Hydrates*, Annals of the New York Academy of Sciences, Vol 715, p 341, 1994

**Youngquist G.R., Randolph A.D.**

« *Secondary nucleation in a class II system : Ammonium sulfate water* »

*A. I. Ch. E. Journal*, Vol 18, p 421, 1972

**Yousif M.H.**

« *The kinetics of hydrate formation* »

*Paper SPE 28479, presented at the SPE 69th Annual Conference and Exhibition, New Orleans, LA, USA, 25-28 September, 1994*

**Yousif M.H., Dorshow R.B., Young D.B.**

« *Testing of hydrate kinetic inhibitors using laser light scattering technique* »

*International Conference on Natural Gas Hydrates*, Annals of the New York Academy of Sciences, Vol 715, p 330, 1994









## I. Annexe A

### A. Résonance magnétique nucléaire du $^{13}\text{C}$

Le moment magnétique nucléaire de tout noyau placé dans un champ d'induction  $\vec{B}_0$  va prendre  $2I+1$  orientations ( $I$  désignant le spin du noyau), chacune correspondant à un niveau d'énergie. La transition entre les  $2I+1$  niveaux d'énergie est assurée par absorption d'une onde électromagnétique dont la composante magnétique est polarisée dans le plan perpendiculaire à  $\vec{B}_0$ . Une des grandeurs observables est le déplacement chimique. Il est caractéristique du groupement fonctionnel auquel appartient le noyau et résulte de la configuration autour du noyau observé et des atomes voisins.

Les polymères AA/AMPS en solution dans l'eau sont tout d'abord lyophilisés puis remis en solution dans de l'eau deutérée. L'appareil utilisé est un Brüker MSL400.

### B. Dosage de soufre par fluorescence X

Les électrons mis en jeu dans les transitions sont des électrons de valence. De ce fait, les spectres d'émission et d'excitation de fluorescence permettent de caractériser les formes chimiques. Tous les atomes ou ions peuvent émettre un rayonnement de fluorescence. Le domaine d'utilisation de la technique est donc très vaste. L'appareil de spectrométrie de fluorescence se compose de trois éléments principaux qui sont : la source d'excitation, la cellule de mesure contenant l'échantillon à analyser et le système de mesure de fluorescence. Le principe de l'analyse est donné sur la figure I-1.

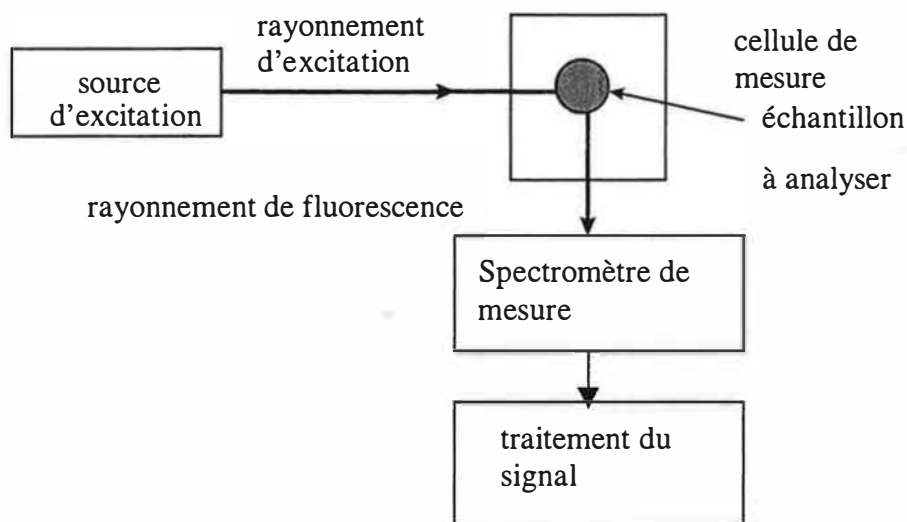


Figure I-1

#### Principe de l'analyse

La source fournit le rayonnement d'excitation du composé à étudier. Cette excitation a lieu pour des longueurs d'ondes discrètes correspondant aux transitions d'absorption, la largeur des raies étant de quelques picomètres pour les atomes ou les ions en phase vapeur. La quantité d'énergie fournie par la source est très élevée. Dans la cellule de mesure, l'échantillon se trouve sous la forme d'une vapeur atomique produite par un

milieu à haute température, en l'occurrence un plasma. Le système de détection de fluorescence est un tube photomultiplicateur associé à un corrélateur.

Cette technique a été utilisée pour doser le soufre dans des solutions de copolymères à 20% en matière active pour connaître le taux en AMPS.

### ***C. Dosage par Carbone Organique Total***

Pour doser le carbone dans des solutions de copolymères, nous avons utilisé un analyseur Carbone Organique Total (COT). Le tube à combustion de l'appareil est rempli de catalyseur d'oxydation et est chauffé à 680°C. De l'air et l'échantillon y sont introduits et le carbone est brûlé pour être transformé en dioxyde de carbone. La cellule de détection infrarouge de ce dernier génère un signal, qui, par étalonnage préalable, permet de déduire la concentration en carbone dans l'échantillon.

## II. ANNEXE B

### Détermination de la masse moléculaire moyenne en poids par diffusion de la lumière

#### A. Principe

En solution diluée, l'excès d'intensité diffusée par la solution par rapport au solvant résulte des seules fluctuations en concentration.

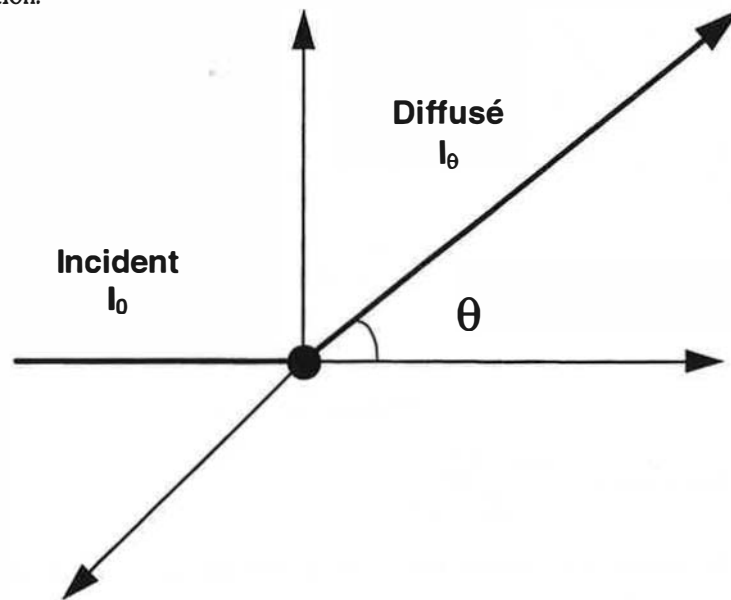


Figure II-1

Rayons incidents et diffusés

On définit le rapport de Rayleigh  $\Delta R_\theta$  par:

$$\Delta R_\theta = r^2 \frac{\Delta I_\theta}{I_0} = r^2 \left( \frac{I_{\theta \text{ solution}} - I_{\theta \text{ solvant}}}{I_0} \right)$$

$I_0$  et  $I_\theta$  étant respectivement les intensités incidente et diffusée et  $r$  la distance à laquelle se trouve l'observateur.

$$\text{On pose } K_\theta = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda_0^4 N} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta)$$

où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde des rayons incident et diffusé,  $n$  l'indice de réfraction de la solution,  $\frac{dn}{dc}$

l'incrément d'indice de réfraction de la solution et  $N$  le nombre d'Avogadro.

On a la formule générale suivante pour une solution de polymère diluée :

$$\frac{K_\theta c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_p} + 2A_2 c + \frac{16\pi^2}{3\lambda_0^2} \frac{R_G^2}{M_p} \sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right)$$

où  $c$  est la concentration de la solution,  $A_2$  le second coefficient du viriel,  $\overline{M}_p$  la masse moléculaire moyenne en poids,  $R_G$  le rayon de giration de la macromolécule.

L'obtention de  $\overline{M}_p$  et de  $A_2$  suppose une extrapolation à angle nul, celle de  $R_G$  suppose d'abord une extrapolation à concentration nulle pour éliminer l'effet des interactions intermoléculaires. Zimm a proposé une méthode de double extrapolation pour laquelle on extrapole à concentration nulle puis à angle nul, soit à angle nul puis à concentration nulle. On doit obtenir deux droites qui ont la même ordonnée à l'origine et dont les pentes sont respectivement proportionnelles à  $R_G$  et à  $A_2$ .

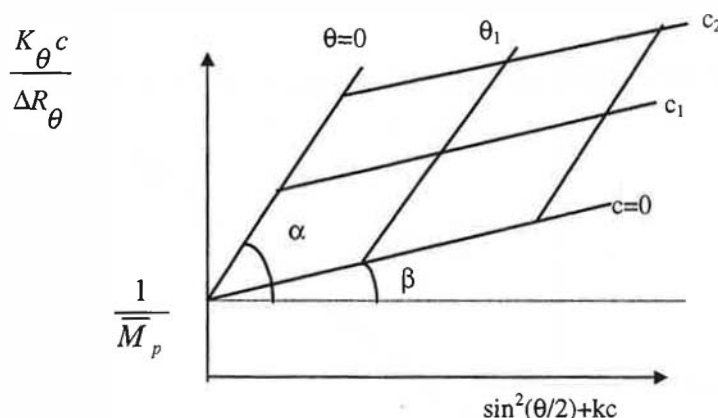


Figure II-2

Diagramme de Zimm

$$\text{On a: } \tan \alpha = 2A_2 \text{ et } \tan \beta = \frac{16\pi^2 R_G^2}{3\lambda_0^2} \frac{1}{\overline{M}_p}$$

La gamme de masses moléculaires moyennes accessibles par cette technique varie de quelques centaines à quelques millions.

## B. Diffusion de la lumière dans le cas des copolymères

La théorie de diffusion de la lumière dans le cas des copolymères peut conduire à des erreurs pour la détermination des masses. Celles-ci sont imputables à des hétérogénéités dans la composition de l'échantillon. En effet, dans un copolymère, les différents éléments ne diffusent pas la lumière de la même façon. On s'intéresse ici aux copolymères synthétisés à partir des monomères A et B, qu'ils soient statistiques, blocs, greffés, polydisperses en masse aussi bien qu'en composition.

Si  $c_A$  (resp.  $c_B$ ) est la concentration en A (resp. en B), l'indice d'une solution de copolymère est donné en théorie par :

$$n = n_0 + \left( \frac{dn}{dc} \right)_A c_A + \left( \frac{dn}{dc} \right)_B c_B$$

Son incrément d'indice de réfraction est :

$$\frac{dn}{dc} = \left( \left( \frac{dn}{dc} \right)_A c_A + \left( \frac{dn}{dc} \right)_B c_B \right) \frac{1}{c_A + c_B}$$

Ceci signifie que l'incrément d'indice à une température donnée ne dépend que des concentrations massiques.

### **C. Détermination des distributions de masse moléculaire**

La chromatographie d'exclusion stérique, dite aussi chromatographie par perméation de gel, sépare les espèces macromoléculaires selon leur taille, c'est à dire suivant leur volume hydrodynamique en solution. Elle consiste en l'élution d'une solution de polymère dans une colonne dont la phase stationnaire est constituée de grains poreux. Les espèces de forte masse ne pénètrent pas dans les pores et sont éluées immédiatement ; les autres sortent après un temps de séjours plus ou moins long dans les pores.

Le paramètre essentiel à l'origine du fractionnement est le volume poreux  $V_p$ . Le volume total de la colonne est la somme de trois termes : le volume intergranulaire ou volume mort  $V_0$ , le volume poreux  $V_p$  et le volume occupé par le gel  $V_g$ . L'espèce dissoute est caractérisée par un volume d'élution  $V_e$  tel que :

$$V_e = V_0 + KV_p$$

Ainsi, les grosses molécules ne pénètrent pas dans les pores et sont éluées au volume  $V_0$ . Au contraire, les petites molécules pour lesquelles la totalité du volume poreux est accessible sont éluées à  $V_0 + V_p$ . Dans les cas intermédiaires, le temps de séjour varie selon le phénomène de perméation sélective.  $K$  est une constante qui, pour un soluté donné, caractérise son degré de pénétration dans le volume poreux. C'est aussi une constante de partage, au sens chromatographique du terme pour l'équilibre :



Le support est constitué de billes poreuses de silice, de verre ou d'un polymère réticulé (par exemple le copolymère styrène-divinylbenzène). Chaque type de gel est caractérisé par sa gamme de porosités, définie comme sa gamme de séparation en masse moléculaire.

A la sortie de la colonne, la concentration en polymère de l'effluent est déterminée par un réfractomètre différentiel. Un étalonnage préalable est nécessaire pour relier toute valeur du volume d'élution à la masse moléculaire correspondante. Ce type d'étalonnage présente cependant l'inconvénient de dépendre du système soluté/solvant/support considéré. Les échantillons standards et à analyser doivent appartenir à une même série d'homologues.

Il existe un autre étalonnage, dit étalonnage universel, basé sur le volume hydrodynamique des chaînes en solution. C'est lui qui conditionne la pénétration des macromolécules dans la fraction de volume poreux accessible ; il est proportionnel au produit  $[\eta]M$ . Les courbes d'étalonnage  $\log([\eta]M)$  en fonction de  $V_e$  sont valables quelles que soient la nature chimique et la structure covalente des échantillons standards utilisés. Elles sont valables pour un jeu de colonnes et un solvant donnés.

Pour déterminer la distribution des masses moléculaires, le pic chromatographique est découpé en tranches de volume  $V_i$ , correspondant à une masse moléculaire  $M_i$ . La hauteur  $h_i$  de chaque tranche est proportionnelle à  $n_i m_i$ . Il est possible de déterminer les masses moléculaires moyennes en poids, en nombre et la polydispersité. Il existe néanmoins de nombreuses causes d'écart à l'exclusion stérique pour les polymères hydrosolubles.

•Ecart dû aux interactions polymère-support :

Ce sont des forces de Van der Waals, des liaisons hydrogène, des interactions hydrophobes et électrostatiques qui vont se superposer au phénomène d'exclusion stérique. Le polymère peut s'adsorber sur le support impliquant ainsi une sous estimation des masses.

Dans le cas des polymères neutres, l'adsorption est due aux liaisons hydrogène ou aux liaisons hydrophobes.

En ce qui concerne les polyélectrolytes, il faut prendre en compte la densité de charges du support chromatographique. Si celle-ci est la même que celle du polyélectrolyte, il y aura exclusion stérique ; sinon, il y aura adsorption.

•**Ecart lié aux conditions hydrodynamiques**

Celles-ci sont à prendre en compte pour des polymères de masse supérieure au million qui peuvent être dégradés sous l'effet du cisaillement induit par le débit d'éluant dans les colonnes. Egalement, le processus d'élution peut passer sous contrôle diffusionnel, ce qui élargit les pics d'élution.

### III. Annexe C

#### Dispositif d'analyse turbidimétrique

##### A. Dispositif d'acquisition de turbidité

Les différents éléments constituant le dispositif sont représentés par la figure III-1 :

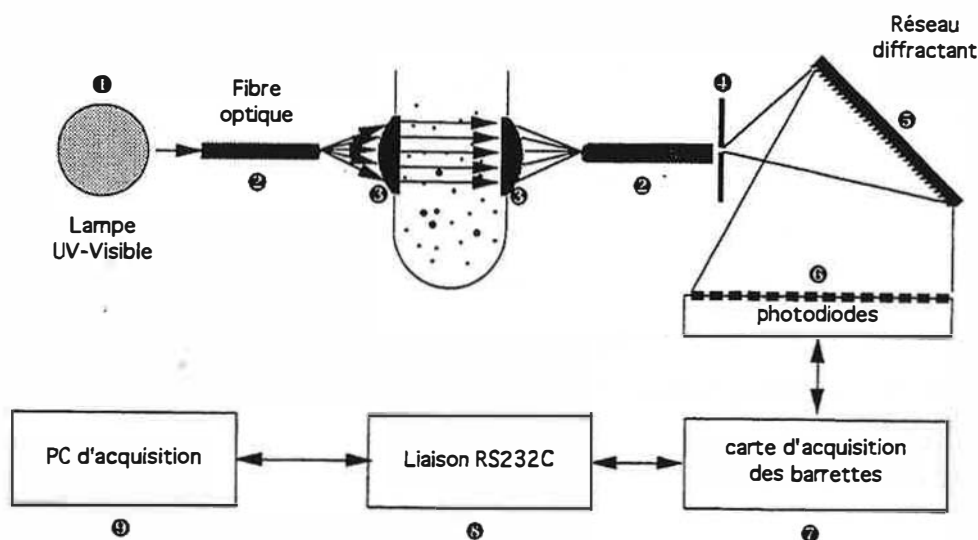


Figure III-1

##### Dispositif d'acquisition de turbidité

Il est composé de :

1. une lampe UV visible,
2. deux fibres optiques pour acheminer le rayon incident et récupérer le rayonnement transmis,
3. deux lentilles de collimation permettant de transformer le faisceau issu de l'embout de la fibre optique en un faisceau parallèle et de le focaliser après passage dans la suspension,
4. une fente d'ouverture égale à la largeur des barrettes de photodiodes,
5. un monochromateur à réseau diffractant générant un spectre plan entre 200 et 800 nm,
6. Un détecteur plan à barrettes de photodiodes enregistrant l'intensité sur un nombre de longueurs d'onde réparties uniformément sur le spectre,
7. une carte de gestion des barrettes,
8. une liaison de dialogue (RS232C) entre la carte de gestion des barrettes et l'acquisition,
9. un PC d'acquisition.

##### B. La sonde

La réalisation de la sonde résulte d'une collaboration entre le laboratoire de Chimie Physique des Processus Industriels de l'Ecole des Mines de Saint Etienne et le Bureau d'Etudes de la Division Technique de l'IFP.



Elle est de dimensions réduites pour occuper un minimum de volume et ne pas modifier l'hydrodynamique du réacteur et elle résiste aux fortes pressions.

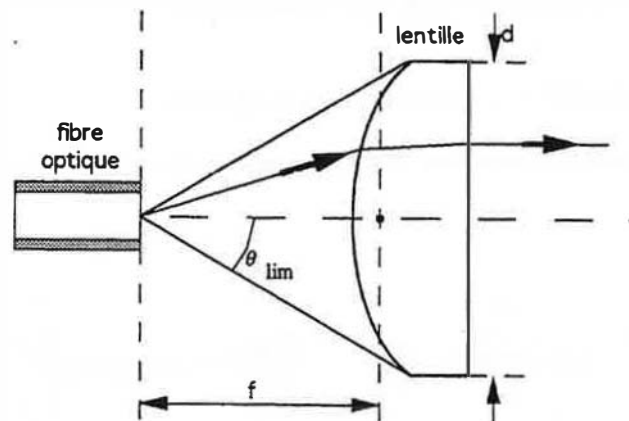


Figure III-2

#### Angle limite de la fibre optique

La figure III-2 représente l'embout de la fibre optique. L'angle limite du cône de lumière issu de la fibre est donné par :

$$n \sin \theta_{\text{lim}} = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$$

où  $n_1$  est l'indice de réfraction au cœur de la fibre optique,  $n_2$  celui de la gaine de la fibre optique et  $n$  celui à la sortie de la fibre.

La fibre optique utilisée (cœur de silice dopée, gaine de silice pure) donne un angle limite de  $13^\circ$ .

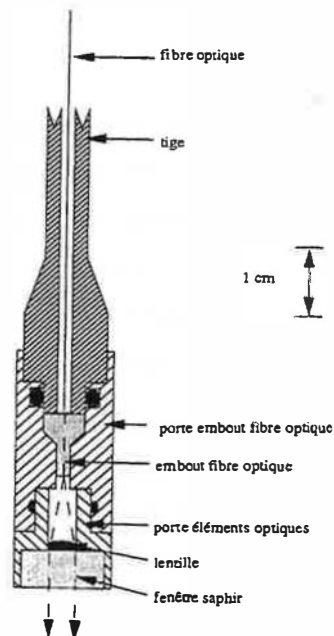


Figure III-3

#### Têtes d'émission et de réception de la fibre optique

La figure III-3 représente les têtes d'émission et de réception de la fibre optique. Une matrice en inox maintient l'embout de la fibre pour que le foyer de la lentille soit placé au bout de la fibre. Le diamètre de la lentille est de 5 mm et sa distance focale de 10,9 mm.

Le positionnement de la sonde dans le réacteur est indiqué sur la figure III-4 :

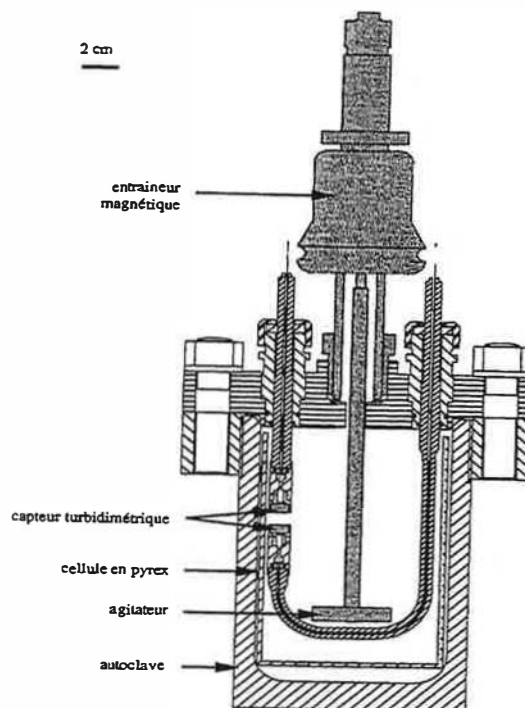


Figure III-4

#### *Positionnement de la sonde dans le réacteur*

A forte pression, les fibres optiques pourraient se décoller de l'embout dans lequel elles sont insérées et permettre alors au gaz de s'échapper à travers les tiges d'émission et de réception. Le volume entre l'embout de la fibre et la lentille est maintenu à pression atmosphérique par des joints. Pour résister à la différence de pression entre ce volume et le réacteur, la lentille est protégée par un hublot de saphir transparent aux rayonnements UV et visible. Pour diminuer les pertes d'intensité par réflexion, la lentille est collée sur le saphir par un gel d'indice.

### **C. Le spectrophotomètre d'analyse**

Un spectrophotomètre est constitué d'une lampe, d'un système monochromateur et d'un détecteur. Le spectrophotomètre utilisé est vendu sous licence Armines par la société SERES. Il a été mis au point par le laboratoire de Chimie Physique des Processus Industriels de l'Ecole des Mines de Saint Etienne. Pour couvrir le spectre UV visible, nous disposons d'une lampe xénon continue vendue par Hamamatsu (référence L2174). Le système de diffraction est un réseau holographique à champ plan et le système de détection est une barrette linéaire de 256 détecteurs étalés sur le spectre UV visible. Cet appareil qui sert ici aux mesures de turbidité peut être utilisé en toute autre technique de mesure de l'absorbance lumineuse.

#### ***D. L'ensemble d'acquisition***

L'acquisition se fait sur le PC utilisé pour les mesures de température, pression et consommation. La liaison avec le spectrophotomètre se fait par l'interface série RS232C.

## IV. Annexe D : Mesures de viscosité

Nous avons utilisé un rhéomètre Carri Med. Ce rhéomètre est à contrainte imposée, le couple appliqué étant compris entre  $10^{-7}$  et  $5 \cdot 10^{-3}$  N.m. La géométrie utilisée est de type cône-plan.

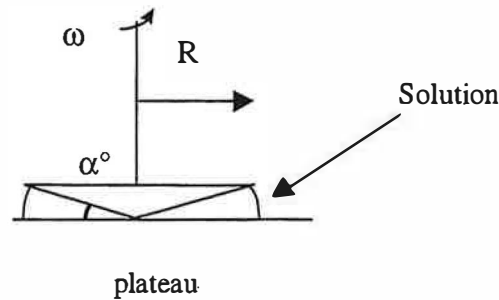


Figure IV-1

### Mesure de la viscosité au Carri Med

Pour un angle entre le plan et le cône assez petit (ici  $2^\circ$ ), le gradient de vitesse est uniforme à travers tout l'échantillon.

La résolution des équations du mouvement permet d'expliquer le couple  $C$  développé pendant la rotation et la force  $F$  qui tend à séparer le cône du plan en fonction de la vitesse de cisaillement comme suit :

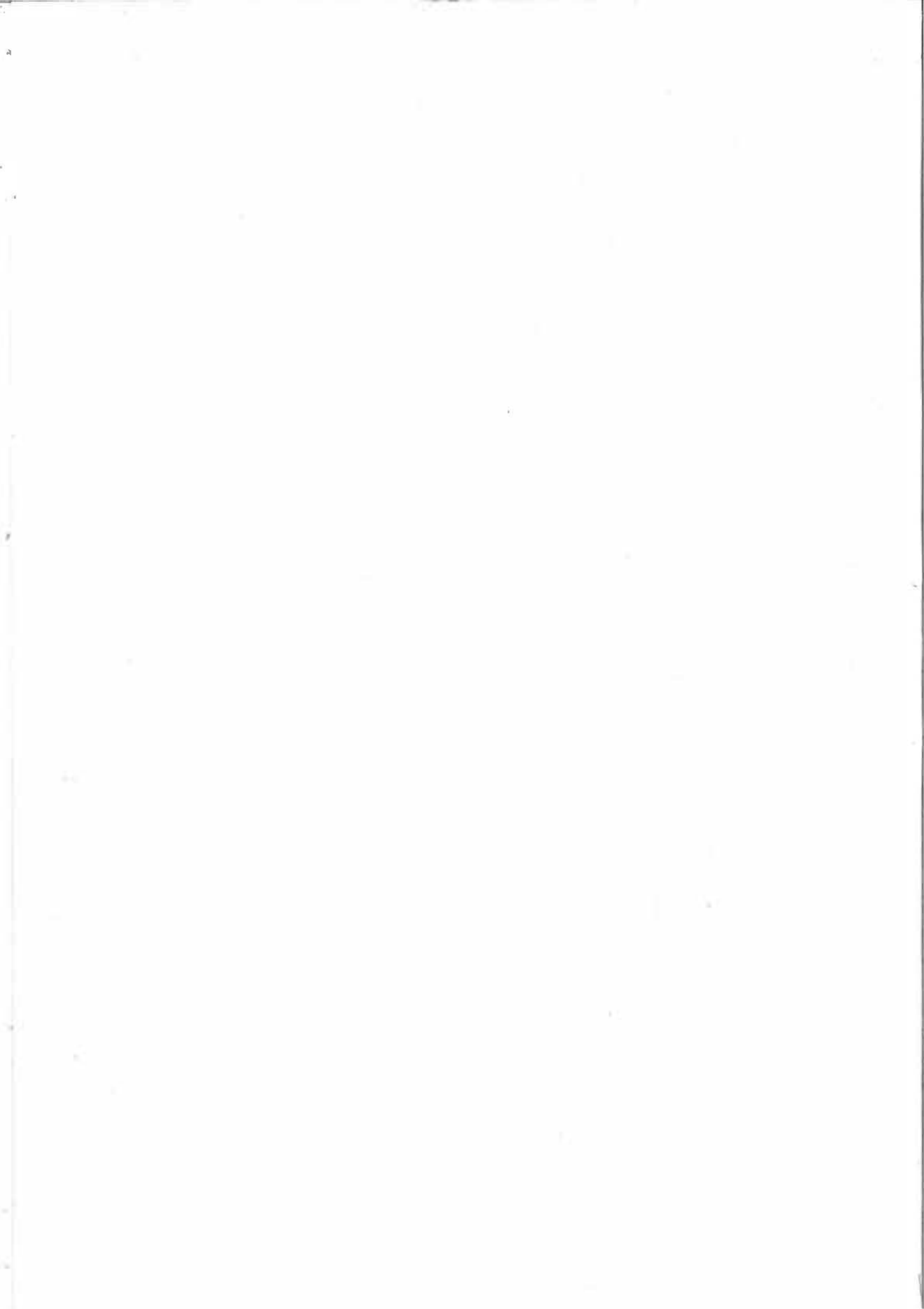
$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha},$$

$$C = S(\dot{\gamma}) \frac{2}{3} \pi R^3$$

$$F = N_1(\dot{\gamma}) \pi \frac{R^2}{2}$$

où :

- $\dot{\gamma}$  est la vitesse de cisaillement ( $s^{-1}$ )
- $\omega$  est la vitesse de rotation ( $s^{-1}$ )
- $S$  est la contrainte de cisaillement (Pa)
- $N_1$  est la première différence des contraintes normales (Pa)





## RESUME

Les hydrates de gaz sont des composés d'inclusion qui se forment en présence d'eau et de gaz à haute pression et basse température. En production polyphasique, de telles conditions peuvent être atteintes dans les zones froides (régions arctiques) ou en offshore. La formation d'hydrates dans les pipes conduit rapidement à un bouchage des conduites qui entraîne un arrêt de la production. Depuis quelques années, la recherche appliquée s'est orientée vers la mise au point d'additifs faible dose et notamment les inhibiteurs cinétiques. Ces additifs hydrosolubles sont des inhibiteurs de cristallisation : ils retardent la nucléation, et/ou ralentissent la croissance et peuvent éventuellement avoir une action anti-agglomérante.

Ce travail a porté sur l'étude des mécanismes d'action d'une famille de copolymères AA/AMPS inhibiteurs cinétiques susceptibles de modifier la cristallisation de l'hydrate de méthane. Dans un premier temps, ces copolymères ont été caractérisés en composition et en masse moléculaire moyenne.

Pour étudier la cristallisation de l'hydrate de méthane, nous avons utilisé un réacteur semi-fermé équipé d'une sonde turbidimétrique qui mesure l'évolution de la turbidité d'une suspension d'hydrates in situ. A partir des mesures de turbidité, il est possible, via un calcul mathématique, de déterminer la distribution en taille des particules. Cet appareillage permet d'obtenir des résultats macroscopiques (temps d'induction, vitesse de consommation de gaz) et microscopiques (granulométrie des particules d'hydrate). Dans ce dispositif, nous avons étudié la cristallisation de l'hydrate de méthane sans additif au niveau macroscopique et au niveau microscopique à différentes pressions et vitesses d'agitation. Les copolymères ont ensuite été testés dans les mêmes conditions expérimentales. Les influences de la composition des copolymères, de la masse moléculaire moyenne en poids et de la concentration massique en additif ont été étudiées. Ces copolymères ont bien une action inhibitrice sur la cinétique de formation des cristaux. Des performances optimales de ces copolymères pour un taux molaire de 50% en AMPS ont été mises en évidence. Par ailleurs, des concentrations minimum en additif ainsi que des masses moléculaires moyennes minimum sont nécessaires pour obtenir un effet cinétique sur les cristaux. Ces seuils sont d'autant plus élevés que la pression de travail (force motrice) ou la vitesse d'agitation (transfert de gaz) sont grands.

Pour interpréter les résultats avec et sans additif, nous avons utilisé une modélisation. En reliant la vitesse de consommation de gaz à la croissance cristalline, il apparaît que le copolymère bloque la croissance en introduisant une zone morte. Puis, par un modèle fondé sur un bilan de population, nous avons établi une première identification de la source de cristaux sans et avec additifs.

Enfin, la dernière partie de ce travail est relative à l'étude d'une formulation modèle à partir de copolymères AA/AMPS. Cette formulation présente une amélioration sensible des performances par rapport au polymère seul. Le comportement particulier du bromure de tétrabutylammonium présent dans la formulation a également été mis en évidence.

## ABSTRACT

Gas hydrates are inclusion compounds that form when water and natural gas come into contact at high pressure and low temperature. In hydrocarbon production, these conditions can be reached in cold areas (artic zones) or in subsea pipelines where hydrates formation can block production facilities. For a few years, a lot of work has been done to develop a new class of low dosage additives called kinetic inhibitors. These hydrosoluble additives are crystallization inhibitors: they delay nucleation and/or slow down crystal growth and/or agglomeration.

In this work, we have studied methane hydrate inhibition using AA/AMPS copolymers.

To study methane hydrate crystallization, we use a semibatch reactor equipped with a turbidimetric sensor allowing to measure the turbidity spectrum in the reactor. From turbidity measurements, it is possible to calculate the particles size distribution. This set up allows us to obtain macroscopic results (induction time, gas consumption rate) and microscopic results (hydrate particles granulometry). With this set up, we have studied methane hydrate crystallization without additive at macroscopic and microscopic scale and at different pressures and stirring rates. Copolymers have then been tested in the same experimental conditions. Influence of copolymer composition, copolymer molecular mass and additive concentration has been studied. These copolymers have an inhibiting effect on crystals formation kinetics. Optimal performances are obtained for an AMPS molar ratio of 50%. Furthermore, minimum additive concentration and minimum mean molecular mass are needed to obtain a kinetic effect on crystals. The higher the pressure (driving force) and the higher the stirring rate (gas transfer), the higher these minimum values.

To understand results with and without additives, we have used a model. Relating gas consumption rate to crystal growth, it seems that the copolymer inhibits crystal growth by means of a dead zone. Then, using a model based on a population balance, we have established a first identification of the crystal source with and without additives.

Finally, the last part of this work is related to the study of a model formulation from AA/AMPS copolymers. The formulation presents an enhancement of the kinetic inhibition compared to the copolymer performance alone. The particular behavior of tetrabutylammonium bromide contained in the formulation has been underlined.